

T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir le grade

DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Karel BUJADOUX

Ingénieur des Industries Chimiques

---

SUJET

POLYMERISATION DES PENTADIENES-1,3 CIS ET TRANS  
INITIEE PAR UN CATALYSEUR MIXTE SOLUBLE ASSOCIANT  
LE TRIETHYLALUMINIUM ET L'ORTHOTITANATE DE N-BUTYLE

---

Soutenue publiquement le 29 Janvier 1970 devant la Commission  
d'Examen.

---

MEMBRES DU JURY

Président : Mr. BASTICK J.

Examineurs : MM. GUYOT A.  
NEEL J.

Invités : MM. ALLIOT L.  
VILLE J.



T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir le grade

DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Karel BUJADOUX

Ingénieur des Industries Chimiques

---

SUJET

POLYMERISATION DES PENTADIENES-1,3 CIS ET TRANS  
INITIEE PAR UN CATALYSEUR MIXTE SOLUBLE ASSOCIANT  
LE TRIETHYLALUMINIUM ET L'ORTHOTITANATE DE N-BUTYLE

---

Soutenue publiquement le 29 Janvier 1970 devant la Commission  
d'Examen.

---

MEMBRES DU JURY

Président : Mr. BASTICK J.

Examineurs : MM. GUYOT A.  
NEEL J.

Invités : MM. ALLIOT L.  
VILLE J.



ANNEE SCOLAIRE 1969-70

DOYEN : M.AUBRY

ASSEESSEUR: M.GAY

Doyens honoraires: MM.CORNUBERT - ROUBAULT.

Professeurs honoraires:MM.RAYBAUD-LAFFITTE-LERAY-JOLY-LAPORTE-  
EICHBORN-CAPELLE-GODEMENT-DUBREIL-L.SCHWARTZ-DIEUDONNE-  
DE MALLEMAN-LONGCHAMBON-LETORT-DODE-GAUTHIER-GOUDET-OLMER-  
CORNUBERT-CHAPELLE-GUERIN-WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires: MM.LIENHART-PIERRET-Mlle MATHIEU.

PROFESSEURS

|              |                               |
|--------------|-------------------------------|
| MM. ROUBAULT | Géologie                      |
| VEILLET      | Biologie Animale              |
| BARRIOL      | Chimie Théorique              |
| BIZETTE      | Physique                      |
| GUILLIEN     | Electronique                  |
| LEGRAS       | Mécanique Rationnelle         |
| BOLFA        | Minéralogie                   |
| NICLAUSE     | Chimie                        |
| FAIVRE       | Physique Appliquée            |
| AUBRY        | Chimie Minérale               |
| COPPENS      | Radiogéologie                 |
| DUVAL        | Chimie                        |
| FRUHLING     | Physique                      |
| HILLY        | Géologie                      |
| LE GOFF      | Génie Chimique                |
| SUHNER       | Physique Expérimentale        |
| CHAPON       | Chimie Biologique             |
| HEROLD       | Chimie Minérale Industrielle  |
| SCHWARTZ B.  | Exploitation Minière          |
| MALAPRADE    | Chimie                        |
| * MANGENOT   | Botanique                     |
| GAYET        | Physiologie                   |
| HADNI        | Physique                      |
| * BASTICK    | Chimie                        |
| DUCHAUFOR    | Pédologie                     |
| GARNIER      | Agronomie                     |
| NEEL         | Chimie Organique Industrielle |
| BERNARD      | Géologie Appliquée            |
| * CHAMPIER   | Physique                      |
| * GAY        | Chimie Biologique             |
| STEPHAN      | Zoologie                      |

(\*) professeur titulaire à titre personnel.

.../...



|     |             |                                 |
|-----|-------------|---------------------------------|
| MM. | * CONDE     | Zoologie                        |
|     | * WERNER    | Botanique                       |
|     | EYMARD      | Calcul Différentiel et Intégral |
|     | LEVISALLES  | Chimie Organique                |
|     | FELDEN      | Physique                        |
|     | * GOSSE     | Mécanique Physique              |
|     | * DAVOINE   | Physique (ENSMIN)               |
|     | HORN        | Physique (1 <sup>o</sup> Cycle) |
|     | * ROCCI     | Géologie                        |
|     | * Mme LUMER | Mathématiques                   |

|   |        |                                           |
|---|--------|-------------------------------------------|
| N | .....  | Chimie Biologique                         |
| N | .....  | Mécanique Appliquée                       |
| N | ....., | Chimie Physique                           |
| N | .....  | Analyse Supérieure                        |
| N | .....  | Méthodes Mathématiques de la<br>Physique. |
| N | .....  | Mécanique Rationnelle                     |

(\*) professeur titulaire à titre personnel.

#### MAITRES DE CONFERENCES

|             |                                              |
|-------------|----------------------------------------------|
| Mme BASTICK | Chimie P.C.EPINAL                            |
| MM.GUDEFIN  | Physique                                     |
| VUILLAUME   | Psychophysiologie                            |
| FRENTZ      | Biologie Animale                             |
| MARI        | Chimie (ISIN)                                |
| AUROUZE     | Géologie                                     |
| DEVIOT      | Physique du Solide                           |
| FLECHON     | Physique P.C.                                |
| Mle HUET    | Mathématiques C.B.G.                         |
| VIGNES      | Métallurgie                                  |
| BALESDENT   | Thermodynamique, chimie Appliquée<br>(ENSIC) |
| BLAZY       | Minéralogie Appliquée (ENSG)                 |
| JANOT       | Physique P.C.EPINAL                          |
| JACQUIN     | Pédologie et chimie agricoles                |
| MAINARD     | Physique M.P.                                |
| CACHAN      | Entomologie appliquée(ENSA)                  |
| MARTIN      | Chimie P.C.                                  |
| PAULMIER    | Mécanique Expérimentale                      |
| PROTAS      | Minéralogie                                  |
| JOZEFOWICZ  | Physico-Chimie                               |
| JURAIN      | Géologie C.B.G.                              |

.../...



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| RIVAIL     | Chimie appliquée (CUCES)       |
| VILLERMAUX | Génie Chimique                 |
| METCHE     | Biochimie appliquée(brasserie) |
| PAIR       | Mathématiques appliquées       |
| BAUMANN    | Physique 1 <sup>o</sup> Cycle  |
| DURAND     | Physique                       |
| GRANGE     | Physique(ISIN)                 |
| DEPAIX     | Probabilités et statistique    |
| BAVEREZ    | Chimie (ENSIC)                 |

|      |                              |
|------|------------------------------|
| N... | Mécanique des fluides(ISIN)  |
| N... | Mécanique(ISIN)              |
| N... | Mathématiques                |
| N... | Mathématiques P.C.           |
| N... | Mathématiques C.B.G.         |
| N... | Physiologie animale          |
| N... | Mathématiques M.P.           |
| N... | Exploitation minière(ENSMIN) |

---



A mes parents,

A ma femme ,

A mon fils,



Les recherches dont les résultats sont rapportés dans le présent mémoire ont été effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, dans le Laboratoire de Chimie Industrielle Organique de la Faculté des Sciences de NANCY.

Que Monsieur le Professeur J. NÉEL qui dirige ce Service, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour le bienveillant accueil qu'il m'a réservé et pour l'intérêt avec lequel il a suivi et orienté la progression de mes travaux.

Je remercie également Monsieur A. GUYOT, Directeur de recherches au C. N. R. S. dont les conseils m'ont été particulièrement précieux lorsque j'entreprenais mes premiers essais sur la cinétique de polymérisation du pentadiène et je suis particulièrement sensible au fait qu'il ait accepté d'être membre de mon Jury.

Mes recherches ont été conduites conformément à un programme élaboré en commun entre le Laboratoire de Chimie Industrielle Organique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et les Sociétés ELF-ERAP et S.N.P.A. et je suis très honoré de trouver réunis dans mon Jury Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole, et Messieurs J. VILLE et L. ALLIOT qui sont responsables des services de recherche de ces deux sociétés. Je ne saurais oublier non plus que cette collaboration étroite a pu s'établir grâce à l'impulsion initiale qui lui a été donnée par Monsieur R. BOULITROP et grâce à l'attention constante dont elle a été l'objet de la part de Monsieur C. VERNET, son successeur à la Direction du Département Recherches de la Société ELF-ERAP.

Outre l'appui matériel qu'elle m'a apporté, la Société ERAP m'a beaucoup aidé en me permettant d'effectuer des



stages dans ses propres laboratoires et dans ceux d'organismes spécialisés comme l'Institut Français du Pétrole. Je remercie vivement les nombreux chercheurs avec qui je me suis alors trouvé en contact et qui m'ont apporté très spontanément un concours que j'ai grandement apprécié.

Chacun connaît, au Laboratoire de Chimie Industrielle Organique, la compétence avec laquelle Madame J. JOZEFONVICZ anime le groupe qui se consacre aux problèmes de polymérisation. Ses conseils ont été pour moi un encouragement quotidien ainsi que l'aide très amicale que m'ont apportée tous mes camarades et plus particulièrement Monsieur G. CAILLET.

Au cours de la préparation de ma thèse, j'ai eu fréquemment recours aux services des collaborateurs techniques du Laboratoire et de l'ENSIC. Il m'est agréable de remercier aujourd'hui Messieurs G. DELAVEAU et J. CUNY, et également Madame G. HOFFNUNG pour le soin qu'elle a apporté à la dactylographie et à la mise en page de mon manuscrit .



POLYMERISATION DES PENTADIENES-1,3 CIS ET TRANS  
INITIEE PAR UN CATALYSEUR MIXTE SOLUBLE ASSOCIANT  
LE TRIETHYLALUMINIUM ET L'ORTHOTITANATE DE N-BUTYLE.

---



## Sommaire

|                                                                                                               | <u>Pages</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| INTRODUCTION .....                                                                                            | 1 à 4        |
| <u>CHAPITRE I</u> - GENERALITES .....                                                                         | 5 à 23       |
| I - Isomérisation du pentadiène-1,3 .....                                                                     | 5            |
| II- Stéréoisomérisation du polypentadiène-1,3.....                                                            | 6            |
| III- Polymérisation stéréospécifique.....                                                                     | 8            |
| III.1-Polymérisation radicalaire.....                                                                         | 10           |
| III.2-Polymérisations cationiques.....                                                                        | 12           |
| III.3-Polymérisations anioniques.....                                                                         | 13           |
| III.4-Catalyseurs de type Ziegler-Natta.                                                                      | 15           |
| IV-Etude bibliographique de la polymérisation<br>des trans et cis pentadiènes-1,3.....                        | 19           |
| <u>CHAPITRE II</u> - SEPARATION ET PURIFICATION DES DEUX<br>ISOMERES CIS ET TRANS PENTADIENES-1,3.....        | 24 à 35      |
| 1 - Origine des produits.....                                                                                 | 25           |
| 1.1.-Produit "pip I".....                                                                                     | 25           |
| 1.2.-Produit "pip II".....                                                                                    | 26           |
| 2 - Enrichissement du produit "pip-I" par dis-<br>tillation .....                                             | 26           |
| 3 - Introduction d'une opération de séparation<br>chimique dans l'isolement du trans-pentadiène-<br>1,3 ..... | 28           |
| 3.1.- Principe de l'opération.....                                                                            | 28           |
| 3.2.- Technique expérimentale.....                                                                            | 28           |
| 3.3.- Résultats.....                                                                                          | 29           |
| 4 - Introduction d'une opération de séparation<br>chimique dans l'isolement du cis-pentadiène<br>1,3 .....    | 30           |
| 4.1.- Principe de l'opération.....                                                                            | 30           |
| 4.2.- Mode opératoire.....                                                                                    | 30           |
| 4.3.- Résultats.....                                                                                          | 30           |

.../...



|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5 -Séparation des isomères cis et trans par chromatographie préparative en phase gazeuse..... | 31 |
| 5.1.-Techniques opératoire.....                                                               | 31 |
| 5.2.-Résultats.....                                                                           | 33 |

### CHAPITRE III- POLYMERISATIONS..... 36 à 83

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1- Techniques expérimentales.....                                                                                       | 36 |
| 1.1.-Traitements ultimes des monomères, solvants et autres réactifs.....                                                | 36 |
| 1.2.- Techniques utilisées.....                                                                                         | 37 |
| 1.3.- Etude de la cinétique de polymérisation.....                                                                      | 39 |
| 1.4.- Etude de l'influence de certains additifs sur la polymérisation....                                               | 40 |
| 2- Caractérisation des polymères obtenus....                                                                            | 41 |
| 2.1.- Détermination des masses moléculaires.....                                                                        | 41 |
| 2.2.- Microstructures.....                                                                                              | 48 |
| 2.3.- Etude de la stabilité des polymères obtenus.....                                                                  | 54 |
| 3- Résultats et discussion.....                                                                                         | 55 |
| 3.1.- Polymérisations du trans-pentadiène-1,3 à l'aide de différents initiateurs.....                                   | 55 |
| 3.2.- Paramètres dont dépend la polymérisation à l'aide de l'initiateur Z.N.-2 .....                                    | 60 |
| 3.3.- Etude de la cinétique de polymérisation à 20°C dans le benzène...                                                 | 67 |
| 3.4.- Influence de la température.....                                                                                  | 74 |
| 3.5.- Influence du solvant,étude de la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 en solution dans le n-heptane à 20°C..... | 78 |
| 3.6.- Pureté du monomère.....                                                                                           | 80 |

|                 |         |
|-----------------|---------|
| CONCLUSION..... | 84 à 88 |
|-----------------|---------|

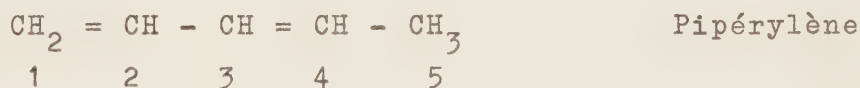
|                     |         |
|---------------------|---------|
| BIBLIOGRAPHIE ..... | 89 à 93 |
|---------------------|---------|



## I N T R O D U C T I O N

Les importantes quantités de dioléfines conjuguées qui sont produites aujourd'hui par les unités de steam-cracking en font des matières premières disponibles qui peuvent être éventuellement utilisées dans la fabrication d'élastomères synthétiques. C'est ainsi que de très nombreux travaux de recherche fondamentale ou appliquée ont déjà été consacrés à la polymérisation du butadiène et de l'isoprène (<sup>1,2</sup>) qui sont respectivement les diènes dont les teneurs sont les plus élevées dans les coupes de distillation C<sub>4</sub> (hydrocarbures à 4 atomes de carbone) et C<sub>5</sub> obtenues en fractionnant les mélanges issus du cracking. Certaines de ces études ont dès à présent abouti à la mise au point de procédés industriels.

Il semble au contraire que d'autres dioléfines qui sont présentes en proportions plus faibles, mais qui constituent néanmoins, à cause des volumes traités, des produits disponibles en quantités importantes, n'aient pas été l'objet d'investigations très systématiques. Tel est le cas du pipérylène ou pentadiène-1,3.

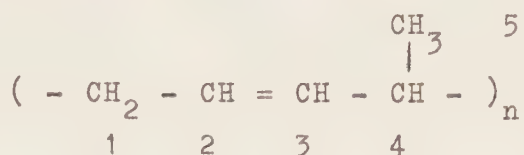


Pourtant, on peut attendre que la polymérisation de ce monomère particulier se distingue assez nettement de celle des deux diènes précédemment cités. En effet, en supposant que l'on puisse conduire cette réaction de façon à obtenir un enchaînement

.../...



linéaire par addition univoque en 1-4 où les motifs se juxtaposeraient régulièrement en disposition tête à queue, il en résulterait néanmoins une structure macromoléculaire dont le segment monomère présenterait encore deux éléments d'incertitude stéréochimique. Il s'agit d'une part de la disposition relative



cis ou trans que peuvent adopter les deux substituants portés par les carbones  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  qui sont unis par la double liaison et d'autre part de la configuration prise par l'atome asymétrique  $\text{C}_4$ . Même en se limitant à l'éventualité d'une polyaddition en 1-4, la prise en considération de ces diverses possibilités conduit à envisager quatre microstructures différentes correspondant aux polypipérylènes-1,4 cis et trans qui peuvent tous deux adopter les configurations isotactique et syndiotactique.

Compte tenu du fait que le pentadiène-1,3 lui-même existe sous deux formes isomères cis et trans et que celles-ci sont séparables, on peut espérer, en utilisant l'un ou l'autre de ces deux réactifs et en choisissant convenablement le système catalytique initiateur de la polymérisation, obtenir des polydiènes suffisamment bien définis pour établir une éventuelle corrélation entre leur microstructure et leurs propriétés. Tel est le problème qui nous avait été initialement posé par la Société ELF-ERAP et auquel notre étude prospective s'est efforcée d'apporter un début de solution.

Pour les raisons qui viennent d'être exposées nous avons tenu à effectuer tous nos essais de polymérisation avec des monomères purs dont la configuration cis ou trans soit parfaitement connue. Ce souci nous a conduit à fractionner avec beaucoup

.../...



de soin des mélanges complexes d'origine industrielle qui nous ont été fournis par la Société BADISCHE ANILIN und SODA FABRIK et par la Compagnie PHILLIPS PETROLEUM. Après avoir reconnu l'insuffisance des méthodes chimiques de séparation qui permettent en principe d'extraire les deux pipérylènes isomères recherchés, nous avons eu systématiquement recours à la chromatographie en phase gazeuse tant pour la préparation que pour le contrôle des monomères utilisés.

Disposant de pentadiènes cis et trans de très haute pureté (99,9%) nous avons pu les polymériser dans de bonnes conditions et nous avons obtenu des échantillons de haut poids moléculaire présentant des caractéristiques reproductibles. Après quelques essais prospectifs réalisés avec différents types de catalyseurs, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'initiateur obtenu en associant le triéthylaluminium à l'orthotitanate de n-butyle et qui présente l'avantage d'être soluble dans le mélange réactionnel. Nous avons en particulier entrepris une étude systématique sur la polymérisation du trans-pipérylène en présence de ce système en nous attachant à préciser l'influence des variables qui s'avèrent les plus importantes comme le rapport molaire  $Al/Ti$ , la concentration du catalyseur, la température et la nature du solvant. Après chaque expérience, le polymère brut a été fractionné et sa microstructure a été examinée en détail en ayant successivement recours à la spectroscopie infra-rouge et à la résonance magnétique nucléaire. Quelques données cinétiques ont également pu être apportées en suivant l'évolution de certaines polymérisations par chromatographie en phase gazeuse.

La séparation des pentadiènes cis et trans exigeant des opérations de fractionnement particulièrement longues dont la transposition à l'échelle industrielle serait difficile à envisager, nous avons également cherché à nous rendre compte dans quelle mesure la présence du monomère cis peut perturber la

.../...



polymérisation du réactif trans majoritaire dans les mélanges bruts. L'expérience nous ayant montré qu'elle ne provoque en fait qu'un ralentissement de la réaction, il nous a paru utile d'identifier les impuretés qui rendent les mélanges industriels inaptes à la polymérisation et dont il faudrait par conséquent prévoir l'élimination préalable.

Tels sont les problèmes que nous avons tenté de résoudre et que l'on trouvera traités plus en détail dans le rapport qui va suivre.

---

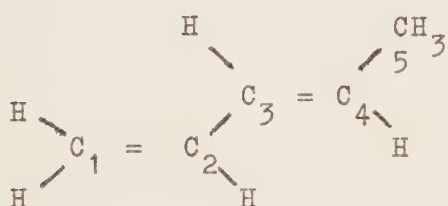


# CHAPITRE I

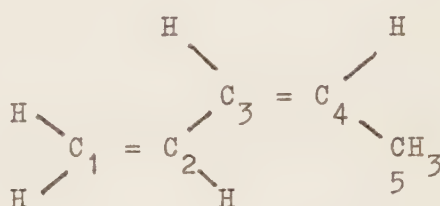
## G É N É R A L I T É S

### I - ISOMERIE DU PENTADIENE-1,3.

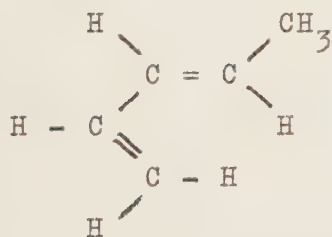
Le pentadiène-1,3 existe sous deux formes géométriques distinctes cis et trans, ces deux formes sont elles-mêmes susceptibles d'exister chacune en deux configurations distinctes, cisoïde et transoïde.



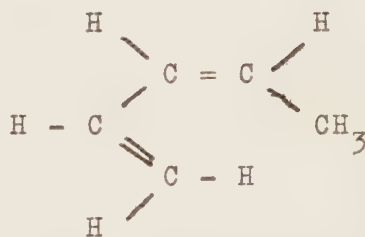
trans-pentadiène-1,3  
forme transoïde (I)  
ou alternée  
ou en zigzag



cis-pentadiène-1,3  
forme transoïde (II)



trans-pentadiène-1,3  
forme cisoïde (III)  
ou "repliée"  
éclipsée  
pseudocyclique



cis-pentadiène - 1,3  
forme cisoïde (IV)

.../...



Les termes *cis* et *trans* se rapportent au groupe  $\text{CH}_3$  en position *cis* ou *trans* de l'enchaînement par rapport à la double liaison  $\text{C}_3\text{C}_4$ .

Les termes *cisoïde* et *transoïde* sont relatifs à l'isomérisation de rotation autour de la simple liaison  $\text{C}_2\text{C}_3$ .

Les propriétés physiques des deux isomères *cis* et *trans* ainsi que les différentes méthodes de séparation et de purification seront étudiées ultérieurement (Chapitre II).

L'isomérisation réversible *cis-trans* n'a pas été décelée, à des températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$  ou sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet. Par contre, elle se produit sous l'action de certains réactifs chimiques comme l'iode <sup>(3)</sup>. L'équilibre est généralement déplacé vers la forme *trans* plus stable.

Les configurations *transoïdes* (I) et (II) relatives aux deux isomères *cis* et *trans* sont plus stables que les configurations *cisoïdes* correspondantes (III) et (IV). La présence de la forme (IV) est même peu probable, du fait que les carbones  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ne peuvent pas être dans un même plan en raison de l'encombrement stérique dû au groupe  $\text{CH}_3$  <sup>(4)</sup>.

## II - STEREOISOMERIE DU POLYPENTADIENE-1,3.

Nous ne considérons ici que le cas d'un enchaînement linéaire où l'addition des motifs monomériques se fait régulièrement tête à queue.

La polymérisation du pentadiène-1,3 peut s'effectuer, soit par l'ouverture des deux doubles liaisons (polymérisation en 1-4), soit par l'ouverture d'une seule (polymérisations en 1-2 et 3-4).

- Dans le cas de la polymérisation en 1-4, il apparaît une double liaison entre les carbones  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  de l'unité monomère, d'où la possibilité d'une isomérisation géométrique *cis-trans*. De plus, le carbone  $\text{C}_4$  est asymétrique, aussi le polymère peut-il être:

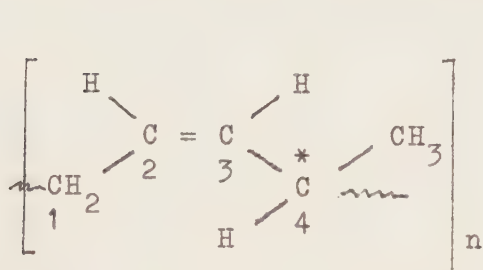
-isotactique si, pour un observateur se déplaçant le long de la chaîne, les groupements  $\text{CH}_3$  latéraux se présentent toujours du même côté,

.../...



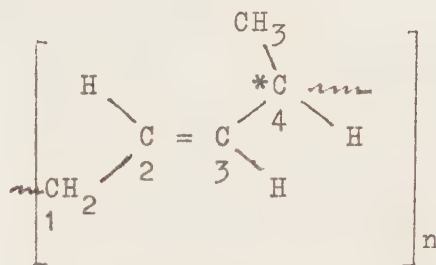
- syndiotactique s'ils se présentent alternativement à droite et à gauche,
- atactique s'ils sont répartis de façon quelconque.

Nous avons donc les possibilités suivantes:



Poly-1,4 cis-pentadiène-1,3.

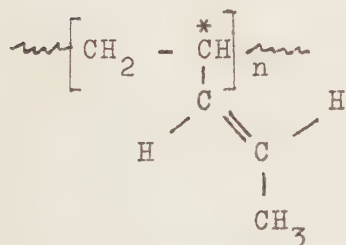
isotactique  
syndiotactique  
atactique



Poly-1,4 trans-pentadiène-1,3

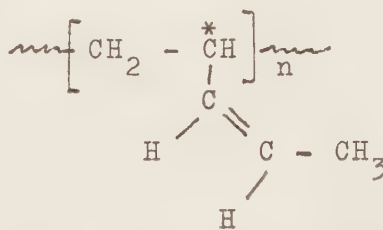
isotactique  
syndiotactique  
atactique.

Dans le cas de la polymérisation en 1-2, la double liaison du monomère restée intacte ( $\text{C}_3\text{C}_4$ ) est en dehors de la chaîne principale. Aussi les termes cis ou trans s'appliquent-ils au monomère: à partir du monomère trans, nous obtenons un polymère 1-2 trans, et à partir du monomère cis, nous obtenons un polymère 1-2 cis. Le carbone  $\text{C}_2$  est asymétrique d'où la possibilité de polymères isotactiques, syndiotactiques ou atactiques.



Poly-1,2 trans-pentadiène-1,3.

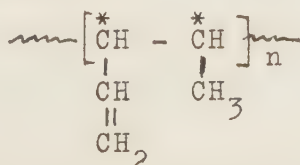
isotactique  
syndiotactique  
atactique



Poly-1,2 cis-pentadiène-1,3.

isotactique  
syndiotactique  
atactique

Dans le cas de la polymérisation en 3-4, nous obtenons l'enchaînement suivant:



Poly-3,4 pentadiène-1,3

.../...



Nous ne parlerons pas des cas d'isomérisie puisqu'un polymère à enchaînements essentiellement 3-4 n'a jamais été obtenu.

### III - POLYMERISATIONS STEREOSPECIFIQUES

Avant de citer les principaux résultats obtenus expérimentalement dans le cas du pentadiène-1,3, il nous paraît intéressant de rappeler brièvement les différents types de polymérisation et de décrire dans la mesure où elle est actuellement connue, la nature des forces assurant la stéréorégulation au cours de la réaction de propagation des chaînes polymériques. Ainsi, par exemple, J.P.KENNEDY et A.W.LANGER <sup>(5)</sup> distinguent les polymérisations "simples" et les polymérisations par coordination.

Les polymérisations "simples" sont les polymérisations radicalaires, anioniques ou cationiques conventionnelles où l'espèce active, radical libre ou ~~ion carbone~~ intervenant dans la propagation, est essentiellement libre et n'est pas influencée par un initiateur ou un ion conjugué. L'orientation des motifs monomériques se produit principalement sous l'influence d'interactions entre le monomère et l'extrémité de chaîne du polymère en croissance. Ces interactions stériques et électrostatiques sont généralement répulsives et conduisent plutôt à une structure de type syndiotactique (carbone asymétrique du motif monomérique alternativement d et l). Cependant, puisque ces forces d'orientation sont très faibles, le degré de tacticité est peu élevé. La stéréorégularité complète du polymère n'est réalisée qu'avec certains monomères convenables et à basse température. Dans certains cas particuliers, on peut cependant orienter le monomère dans une matrice solide. Il est bien évident que dans ces conditions, la nature du système de propagation n'a pas d'influence sur la stéréospécificité de la réaction. On fait appel, en général, à des rayonnements à pouvoir de pénétration élevé, comme les rayons  $\gamma$  et le mécanisme de propagation est alors radicalaire. Ainsi par action d'un rayonnement  $\gamma$  sur du trans-pentadiène-1,3 inclus dans du perhydrotriphénylène optiquement actif, il est possible

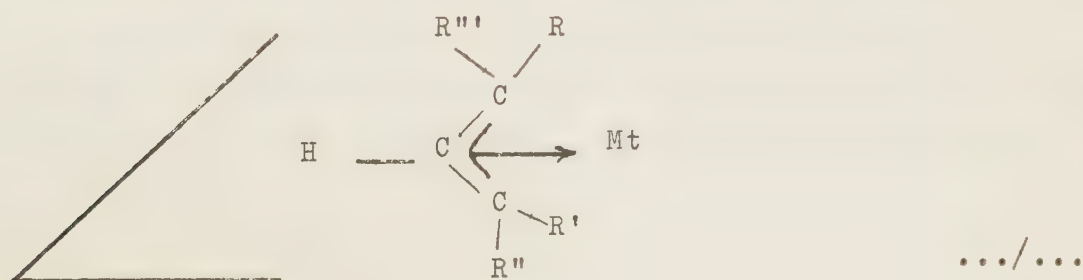
.../...



d'obtenir un polymère optiquement actif, de pureté stérique et chimique très élevée. L'étude de son spectre infrarouge révèle une structure de type 1-4 trans isotactique <sup>(6)</sup>.

Les polymérisations par coordination impliquent la coordination du monomère sur une partie du catalyseur, habituellement un centre métallique, avant son incorporation dans la chaîne de polymère en croissance. Le monomère est alors polarisé et orienté par rapport à l'extrémité de chaîne de manière à ce qu'une structure finale isotactique (carbones asymétriques dddd ou llll) soit généralement favorisée. Elle l'est d'autant plus que la liaison catalyseur-polymère est plus solide, que le monomère se coordine plus fortement avec le catalyseur et que la "surface" de stéréorégulation est plus rigide, ces facteurs ayant d'ailleurs tendance à diminuer parfois l'activité du catalyseur. La "surface" peut être un ion conjugué asymétrique soluble ou une surface solide plus efficace car elle élimine complètement l'approche du monomère d'un côté du centre actif. Par exemple, la polymérisation isotactique d'une  $\alpha$ -oléfine semble exiger la présence d'un support solide cristallin alors que la polymérisation syndiotactique, facilitée du point de vue stérique, a pu être obtenue en phase homogène <sup>(7)</sup>.

Par contre, les monomères polaires possédant des doublets d'électrons libres (vinyléthers, esters acryliques) et même les dioléfines peuvent donner lieu à des polymérisations isotactiques en phase homogène. Dans le cas des diènes conjugués, un complexe  $\pi$ -allylique se forme entre le monomère et le centre actif métallique du catalyseur, avec fixation simultanée dans un même plan de trois atomes de carbone et de leurs substituants, la position relative de ces substituants dépendant de leurs effets stériques et inductifs, ainsi que de l'environnement de l'atome métallique.





On peut remarquer cependant qu'il est possible, par l'intermédiaire de mécanismes par coordination, d'obtenir des polymères de structure syndiotactique <sup>(2)</sup>.

Il est évident que la distinction, d'une part entre mécanismes cationique, anionique et radicalaire, d'autre part entre processus "simples" ou par coordination, n'est pas toujours très nette. La liaison entre l'extrémité du polymère et le centre actif du catalyseur peut être covalente ou évoluer d'une façon pratiquement continue entre les extrêmes cationique ou anionique purs. De même l'influence de l'ion conjugué peut-elle être plus ou moins grande. Nous décrirons cependant brièvement ces différents types de polymérisation.

### III-1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire des diènes conjugués, encore très utilisée industriellement ne conduit généralement pas à des polymères stéréoréguliers. Outre les phénomènes de transfert de chaîne, branchements, réticulation qui ont également lieu en polymérisation ionique, les additions des motifs monomériques peuvent être "tête à tête" ou "queue à queue". Tous ces processus secondaires se produisent d'autant plus fréquemment que la température de polymérisation est plus élevée. Ainsi, la polymérisation en émulsion des cis et trans-pentadiènes 1,3 à l'aide de peroxyde de benzoyle permet d'obtenir des produits caoutchouteux identiques, non stéréoréguliers. L'isomère cis réagit beaucoup plus vite que l'isomère trans (mais moins rapidement que le butadiène) <sup>(3)</sup>.

Pourtant différents auteurs ont pu complexer certains monomères avec des composés de métaux de transition avant de les polymériser par voie radicalaire. BIER <sup>(8)</sup> notamment, a montré que l'éthylène forme des complexes avec des sels d'argent en solution aqueuse neutre à 10-40°C et sous une pression de 5 à 50 atmosphères. L'initiation par des peroxydes produit un polyéthylène de haut poids moléculaire. La polymérisation a lieu

.../...



avec l'éthylène complexé alors que l'éthylène libre agit comme agent de terminaison des chaînes. Si l'on initie la polymérisation du butadiène par l'azobis-isobutyronitrile, mais en présence de sels d'argent, la microstructure du produit obtenu diffère sensiblement de celle résultant d'un simple mécanisme radicalaire, tout en n'étant pas complètement stéréospécifique <sup>(9)</sup>. On a obtenu également une certaine proportion de polyméthacrylate de méthyle isotactique <sup>(10,11)</sup> dans la polymérisation radicalaire de ce dernier, en présence de métaux carbonyles contenant du fer, du chrome, du molybdène ou du nickel. Ces exemples montrent bien qu'une partie au moins du monomère polymérise préférentiellement dans une structure donnée, après avoir formé un complexe avec le dérivé métallique présent. Il est à noter également qu'on peut obtenir des polymères d'oxyde d'éthylène, de propylène, etc... en présence de chlorure de fer <sup>(12)</sup> et que, dans ce cas, les deux étapes successives peuvent être séparées par effet de température: jusqu'à 10°C, seul se forme un composé de coordination alors qu'aux températures plus élevées, il y a simultanément polymérisation. Il est donc possible de réaliser la coordination du monomère dans un premier temps, suivie de l'initiation de la polymérisation, par un mécanisme radicalaire par exemple. On peut ainsi contrôler successivement les deux étapes qui constituent le processus global de polymérisation stéréospécifique classique. Pour que ce mode de synthèse soit pleinement sélectif, il faut, d'une part que la géométrie du complexe soit bien définie et hautement spécifique, et d'autre part, que le mécanisme d'initiation soit tel qu'il n'assure que la polymérisation des seules molécules complexées.

Certains catalyseurs de type Ziegler-Natta peuvent également agir par un mécanisme radicalaire coordonné. Nous traiterons à part ce type de catalyseurs.

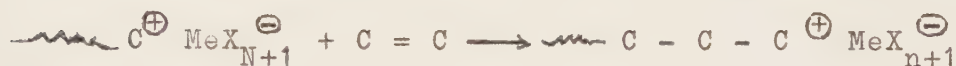
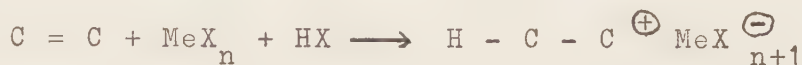
Par ailleurs la polymérisation hautement stéréospécifique du trans-pentadiène-1,3 inclus dans du <sup>perhydro</sup>triphénylène optiquement actif et soumis à un rayonnement  $\gamma$ , implique également un mécanisme radicalaire.

.../...



### III.2.-Polymérisations cationiques.

Les polymérisations cationiques impliquent la croissance d'un ion carbonium, carboxonium ou oxonium et sont initiées par des acides de Lewis (accepteurs d'électrons) associés à des cocatalyseurs (eau, acides chlorhydrique et acétique, etc..). La nécessité de la présence du cocatalyseur est controversée, mais il paraît certain que l'acide de Lewis seul est bien moins efficace. La polymérisation procède par insertion d'une nouvelle unité monomérique entre l'extrémité de chaîne cationique et l'anion conjugué.

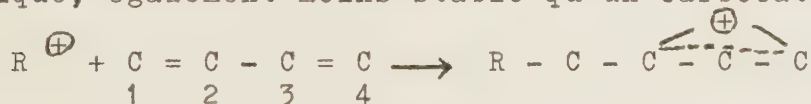


Le contrôle de la réaction paraît donc être plus facile que dans le cas de la polymérisation radicalaire. Cependant les amorceurs cationiques ne conduisent que rarement à la formation de polymères stéréoréguliers pour deux raisons essentielles:

- l'influence de l'ion conjugué est généralement faible, du fait qu'il est volumineux et qu'il comprend plusieurs coordinats identiques liés à l'atome métallique.
- des réactions parasites peuvent se produire au cours de la croissance de chaîne: en effet la stabilité relative des carbocations se caractérise de la façon suivante:

primaire < secondaire < allylique < tertiaire.

Lorsque, par exemple, la propagation de chaîne se fait par l'intermédiaire d'un carbocation primaire ou secondaire, elle risque d'être perturbée par tout réarrangement (branchement, cyclisation, isomérisation) aboutissant à la formation d'un carbocation tertiaire plus stable. Dans le cas des diènes conjugués, la chaîne se propage par l'intermédiaire d'un carbocation allylique, également moins stable qu'un carbocation tertiaire.



.../...

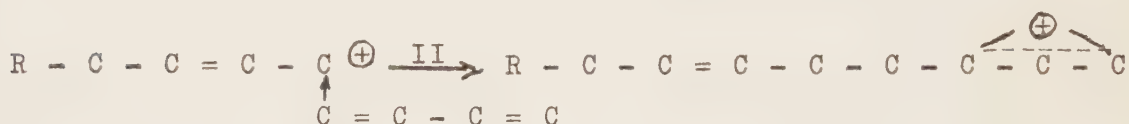
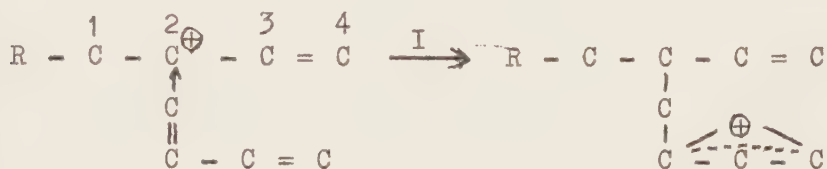


Cet ion allylique résulte en fait de l'équilibre entre 2 formes mésonères.



d'où délocalisation de la charge sur les atomes de carbone 2,3 et 4.

Si une nouvelle molécule de monomère se polarise avec le carbone 2, il y a localisation de la charge sur ce carbone et formation d'une unité 1-2 (schéma I). Si elle réagit avec le carbone 4, il y a de la même manière formation d'une unité 1-4 (schéma II).



Dans le cas du pentadiène-1,3 on obtient généralement un polymère de structure mixte 1-4 + 1-2, avec proportion assez importante de motifs cyclisés ou de branchements (<sup>13</sup>).

### III. 3-Polymérisations anioniques.

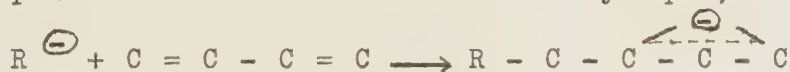
On appelle polymérisation anionique une réaction d'addition dans laquelle l'extrémité de la macromolécule en croissance est un carbanion. Elle peut être amorcée par les métaux alcalins et alcalinoterreux ou par les dérivés alcoyles des métaux les plus électropositifs des groupes I-III

L'ordre de stabilité relative des carbanions est très différent de celui observé pour les carbocations.

Il est le suivant:

allylique  $\gg$  primaire > secondaire > tertiaire.

Or l'addition d'une charge négative à un diène conjugué se traduit par la formation d'un anion allylique,



...../.....

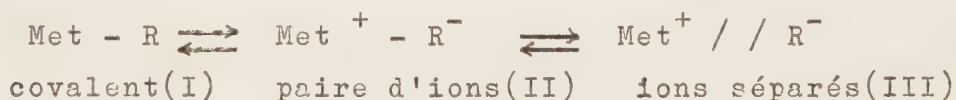


Cet anion est stabilisé par résonance entre deux formes mésomères,



Au cours de la propagation, contrairement au cas des polymérisations cationiques, l'addition d'une nouvelle unité monomère est favorisée par rapport à n'importe quel processus secondaire. Il est donc possible d'obtenir des polydiènes linéaires de masse moléculaire élevée et, à la limite, en l'absence d'impuretés susceptibles de réagir avec le catalyseur, la polymérisation se propagera sans rupture ni transfert de chaîne jusqu'à épuisement du monomère. Il suffit alors d'introduire une quantité supplémentaire de celui-ci pour que la polymérisation reprenne. Le polymère est dit "vivant" et le degré de polymérisation est alors égal au rapport des concentrations du monomère et de l'initiateur. De plus le polymère obtenu est parfaitement monodispersé.

Par ailleurs, la polymérisation anionique se propage par l'intermédiaire d'une liaison métal-carbone Met-R plus ou moins ionisée, avec un degré plus ou moins grand de séparation des charges:



On peut avoir tous les cas intermédiaires entre une liaison carbone-métal seulement polarisée et une liaison entièrement dissociée suivant le type de solvant et en rapport avec la constante diélectrique de celui-ci, selon le caractère électropositif plus ou moins accentué du métal, enfin suivant l'électroaffinité du monomère.

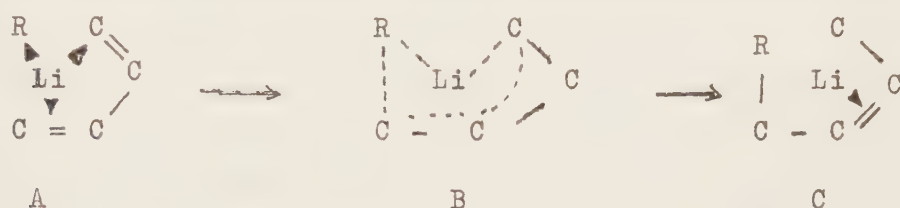
Si la **structure** (III) prédomine, le cation métallique conjugué ne joue d'autre rôle que celui de maintenir la neutralité électrique. La polymérisation est alors anionique "simple" et ne conduit généralement pas (sauf peut-être à basse température) à des produits stéréoréguliers.

Par contre, si la structure (I) ou même la structure (II) prédominent, le cation métallique conjugué peut jouer un rôle

.../...



extrêmement important par coordination du monomère avec l'une de ses orbitales libres. Le monomère est alors polarisé et incorporé à la chaîne en croissance et la polymérisation est du type anionique "coordiné". C'est le cas lorsqu'on utilise des dérivés alcoyles du lithium dans des solvants inertes, comme les hydrocarbures aliphatiques. Dans ces conditions, on a pu obtenir par exemple du polyisoprène 1-4 cis extrêmement stéréorégulier. Le lithium est capable de se complexer avec les deux doubles liaisons de l'isoprène en conformation cisoïde et un intermédiaire cyclique de la réaction a été proposé (<sup>14</sup>).



Cependant la stéréospécificité dépend beaucoup de la nature du monomère (influences stériques et électroniques des substituants, différence d'énergie entre les conformations transoïde et cisoïde). Le polybutadiène contient par exemple des proportions presque équivalentes de motifs 1-4 cis et 1-4 trans (<sup>15</sup>). Quant au polypentadiène-1,3, il est principalement de structure 1-4 trans (<sup>16,17,18</sup>). G.NATTA et ses collaborateurs (<sup>19</sup>) ont même pu préparer à basse température, à partir du cis-pentadiène 1,3 un polymère cristallin de structure 1-4 trans isotactique.

#### III-4. Catalyseurs de type Ziegler-Natta.

III.4.1. Définition: Un catalyseur de type Ziegler-Natta est obtenu en associant un dérivé organométallique, d'éléments choisis dans les groupes I à III, de la classification périodique à un composé de métaux de transition pris dans les groupes IV-VIII. Il y a évidemment un nombre considérable de combinaisons possibles, mais toutes ne peuvent pas posséder les mêmes propriétés ni agir par le même mécanisme. Les plus anciennes et les plus utilisées encore actuellement comprennent des dérivés

.../...



alcoyles de l'aluminium (triéthylaluminium ou triisobutylaluminium) et des chlorures de titane et sont employées pour la polymérisation stéréospécifique des oléfines et des dioléfinés, en solvants hydrocarbonés. La nature hétérogène de la réaction rend son étude très difficile.

La solubilité des catalyseurs Ziegler-Natta est obtenue généralement en remplaçant les atomes d'halogènes liés au métal de transition par des groupes organiques (cyclopentadiényl, acétylacétonate, alcoxy, etc...). Cependant, même en milieu homogène, il n'est pas facile de connaître la nature exacte des centres actifs: ceux-ci, très réactifs et en concentration faible sont difficilement décelables par les techniques classiques telles que les spectrophotométries infrarouge et ultraviolette, la résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique etc... De plus, ils peuvent être en équilibre avec d'autres espèces soit inactives, soit conduisant à la formation de polymères non stéréoréguliers.

Indépendamment de la nature homogène ou hétérogène des réactions initiées par les catalyseurs de type Ziegler-Natta, nous ne considérerons que les hypothèses admises à l'heure actuelle par la majorité des auteurs. Précisons toutefois que celles-ci ne s'appuient pas toujours sur des résultats expérimentaux très décisifs.

III.4.2. Mécanismes proposés: Tous les mécanismes proposés impliquent une coordination mutuelle du métal de transition (avec ses orbitales d vacantes) et du monomère. Dans le cas des oléfines, les électrons  $\pi$  de la double liaison recouvrent l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  du métal de transition alors que, en retour, l'orbitale  $d_{xy}$  du métal de transition recouvre l'orbitale  $\pi$  antiliante de l'oléfine (fig.1). La coordination est donc assez forte puisqu'elle se fait par une double liaison de type  $\sigma-\pi$ . Dans le cas d'une dioléfine (en conformation cisoides), le complexe de coordination peut faire intervenir les deux doubles liaisons. On obtient alors un polymère de structure 1-4 cis.

.../...



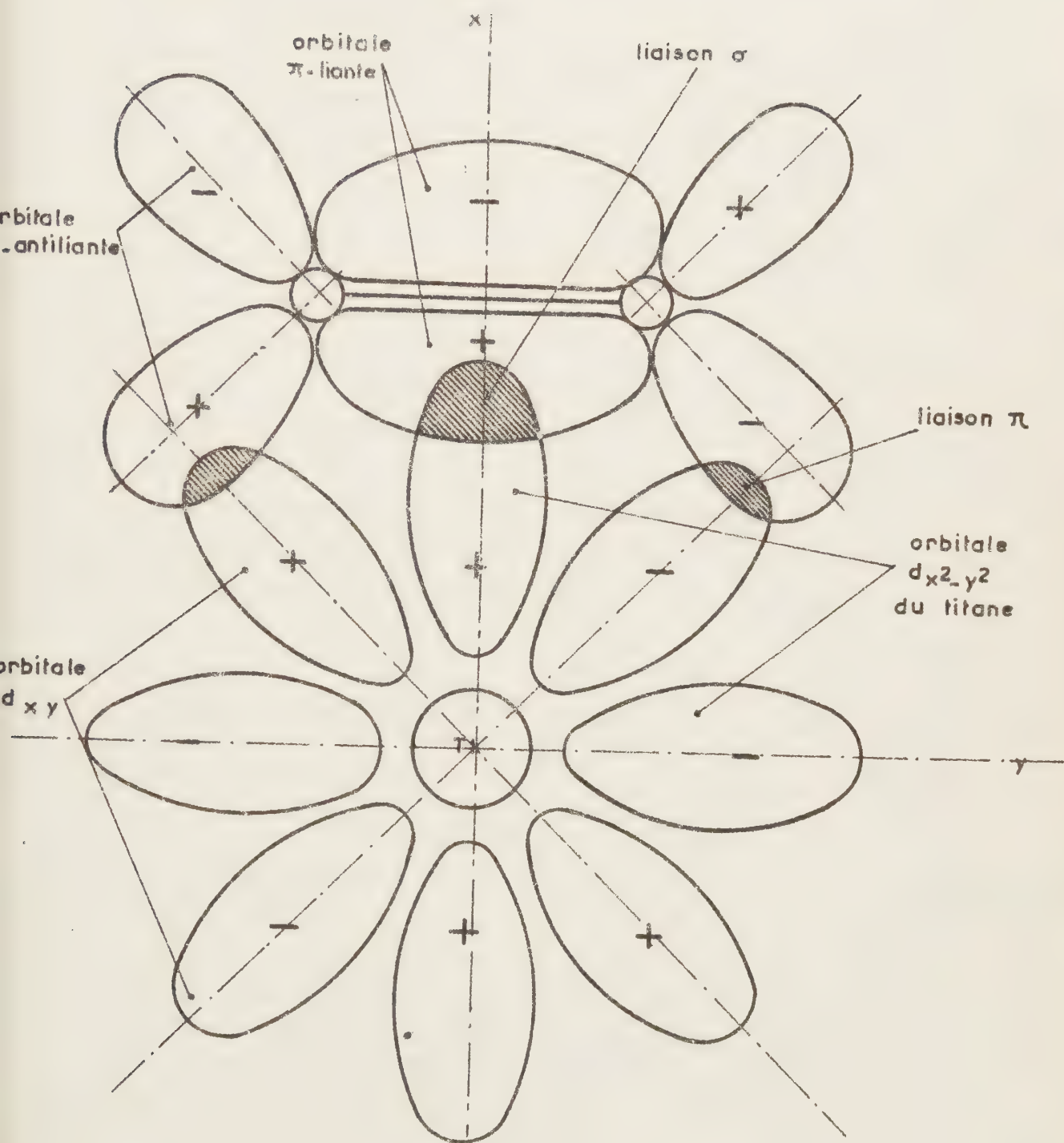


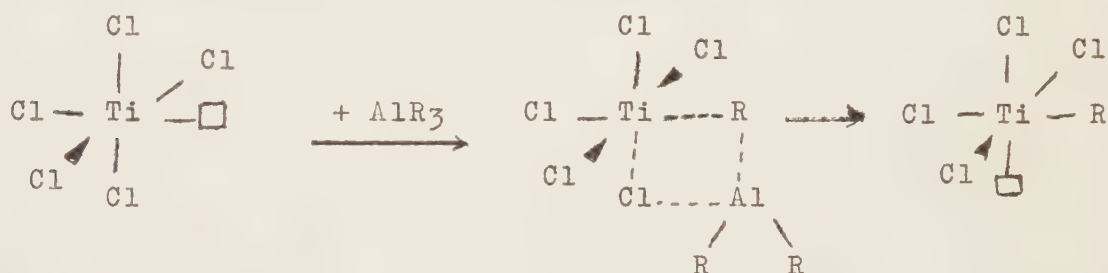
fig. 1. coordination titane - oléfine



La controverse est par contre beaucoup plus vive en ce qui concerne le rôle respectif des deux métaux en présence. On admet de plus en plus que l'élément essentiel, véritable catalyseur dans le composé complexe de type Ziegler-Natta, est le métal de transition sur lequel se fait non seulement la coordination du monomère, mais également la propagation de la chaîne du polymère. En effet, certains composés de métaux de transition peuvent initier à eux seuls des polymérisations stéréospécifiques <sup>(20)</sup>. Cependant, ils sont généralement activés par la présence du composé organométallique qui joue le rôle de cocatalyseur et dont le rôle peut être triple:

- celui d'un agent réducteur, destiné à amener le métal de transition au degré d'oxydation convenable.
- celui d'un agent d'alcoylation, destiné à activer le catalyseur par formation de la première liaison carbone-métal sur laquelle se fera l'insertion du monomère.

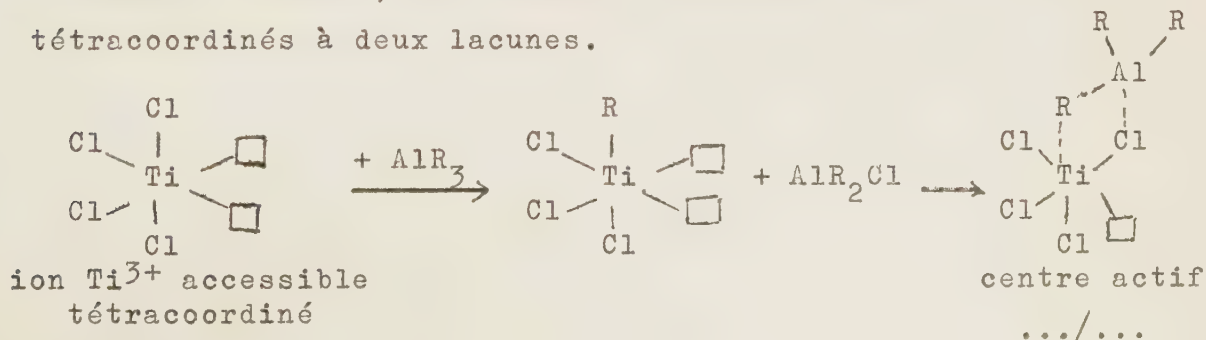
Ainsi ARLMAN et COSSEE<sup>(21)</sup> proposent le schéma suivant de formation des centres actifs, à partir du système  $TiCl_3-AlR_3$



titane pentacoordiné  
accessible

Centre actif  
+  $AlR_2Cl$

- celui d'un acide de LEWIS permettant éventuellement la formation d'un complexe bimétallique ponté. Ainsi RODRIGUEZ et VAN LOOY <sup>(22)</sup> proposent un schéma assez semblable à celui d'ARLMAN - COSSEE, mais faisant intervenir des ions  $Ti^{3+}$  tétracoordinés à deux lacunes.



ion  $Ti^{3+}$  accessible  
tétracoordiné

centre actif  
.../...



Bien que le composé organoaluminique se trouve incorporé dans le centre actif, le mécanisme proposé est essentiellement monométallique, la chaîne du polymère en croissance étant toujours liée au titane.

Les organoaluminiques sont les cocatalyseurs les plus utilisés dans la mesure où ils peuvent satisfaire le plus efficacement aux trois conditions précédentes.

Selon le choix particulier du monomère, la nature et la proportion des constituants du catalyseur et selon les conditions de réaction, les trois types de croissance de chaîne (cationique, anionique ou radicalaire) peuvent se manifester. Dans le cas des  $\alpha$ -oléfines, on propose généralement un mécanisme anionique coordiné, dans lequel la complexation et la polarisation du monomère (processus 1) entraînent l'affaiblissement de la liaison initiale polymère-catalyseur. C'est alors qu'a lieu le processus 2: rupture de cette liaison et addition de la nouvelle unité monomère (<sup>23</sup>).



Dans le cas des diènes, ce type de mécanisme est beaucoup plus controversé que dans le cas précédent. Par exemple, selon SINN, WINTER et TERPITZ, la polymérisation du butadiène et de l'isoprène, initiée par le système  $\text{RAlCl}_2 - \text{CoCl}_2$  n'a lieu qu'en présence de traces de cocatalyseurs, donneurs de protons (<sup>24</sup>). Cette observation suggère un mécanisme cationique. CHILDERS (<sup>25</sup>) a d'ailleurs montré, en arrêtant la polymérisation par des alcools radioactifs, que celle-ci était bien de type cationique coordiné. En revanche, NATTA (<sup>26</sup>) et COOPER (<sup>27</sup>) avaient, à partir de la même méthode expérimentale, conclu à un mécanisme opposé (anionique coordiné). Néanmoins BRESLER (<sup>28</sup>) a récemment appuyé la thèse de CHILDERS en obtenant les mêmes résultats expérimentaux que celui-ci. Plus généralement, la polymérisation cationique

.../...



coordinée semble être observée lorsque le catalyseur Ziegler-Natta comprend un ou plusieurs constituants qui sont des acides de LEWIS forts. C'est le cas des catalyseurs associant des chloroéthylaluminiums à des composés de cobalt.

La polymérisation radicalaire coordinée peut être observée lorsque la liaison polymère-catalyseur a un caractère fortement covalent. Ceci se produit si le métal de transition est à son degré d'oxydation le plus élevé et d'autant plus que les coordinats liés à ce métal de transition sont moins électronégatifs.

En conclusion, nous pouvons constater l'extrême diversité et la haute spécificité des catalyseurs de type Ziegler-Natta. Actuellement de nombreux travaux concernant l'étude et l'utilisation des complexes de métaux de transition sont en cours et peuvent permettre d'approfondir le mécanisme de la stéréorégulation. Les halogénures de  $\pi$ -allylnickel, seuls ou en combinaison avec des acides de LEWIS ou de BRONSTED conduisent à différents stéréoisomères du polybutadiène, notamment 1-4 cis ou 1-4 trans. Cela semble apporter une preuve de la nature allylique des espèces actives de la propagation de chaîne en milieu homogène, le mécanisme proposé étant le suivant <sup>(29)</sup>.

- coordination du monomère accompagnée de la destruction du complexe  $\pi$  - allylique.
- insertion du monomère dans la chaîne avec régénération du complexe  $\pi$  - allylique.

Cependant la polymérisation du pentadiène-1,3 à l'aide de ce type d'initiateurs ne donne qu'un produit d'assez faible masse moléculaire et riche en groupements propényles latéraux (structure essentiellement 1-2) <sup>(29)</sup>.

#### IV- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA POLYMERISATION DES TRANS ET CIS-PENTADIENES-1,3.

Le tableau I résume les différents travaux effectués jusqu'à présent sur la polymérisation des trans et cis-pentadiènes-1,3.



| Monomère          | Catalyseur utilisé                                                                                        | Solvant                    | Viscosité ( $\eta$ ) intrinsèque du polymère (*) | Microstructure                      | Référ.                |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| cis ou trans.     | $\text{AlEt}_3 + \text{VCl}_3$<br>( $\text{Al/V} = 2,5$ )                                                 | n-heptane                  | 1,3 à 1,5                                        | 1-4 trans<br>(isotactique)          | (30)                  |
| dis ou trans      | $\text{AlEt}_3 + \text{Ti(OR)}_4$<br>( $\text{Al/Ti} = 6$ )                                               | benzène                    | 5 à 7<br>(fraction cristal.)                     | 1-4 cis<br>(isotactique)            | (31,32,<br>33,34)     |
| trans             | $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{CoAc}_2$ (a)                                                              | benzène                    | 1 à 3                                            | 1-4 cis (55%)                       | (36,37)               |
| trans             | $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{CoAc}_3$                                                                  | heptane                    | environ 3                                        | 1-2 trans (90%)<br>(syndiotactique) | (36,38)               |
| trans             | $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$<br>(chloroéthylaloxanes) + $\text{CoAc}_3$<br>(+ thiophène) | n-heptane<br>ou<br>benzène | 1-2                                              | 1-4 cis (90%)<br>(syndiotactique)   | (36,39)               |
| trans             | $\text{AlEtCl}_2 + \text{CoAc}_2$<br>+ thiophène                                                          | benzène                    | 1-2                                              | 1-4 cis (85 %)<br>(syndiotactique)  | (34,35,36<br>40,41).  |
| trans             | $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{complexes solubles de CoCl}_2$                                            | benzène                    | 1-2                                              | 1-4 cis                             | (42,43,44,<br>45,46). |
| mélange cis-trans | $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$<br>( $\text{Al/Ti} = 3$ )                                                 | hydrocarbure               | 0,6                                              |                                     | (47)                  |
| cis ou trans      | $\text{AlEt}_3 + \alpha\text{-TiCl}_3$                                                                    | "                          |                                                  | 1-4 trans                           | (4)                   |

Tableau I (a) acétylacétionate de cobalt.



| Monomère                          | Catalyseur utilisé                                                                                      | Solvant                                  | Viscosité ( $\eta$ )<br>intrinsèque du<br>polymère (*) | Microstructure                                                          | Référ.                  |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|                                   | $\text{AlEt}_3 + \beta\text{-TiCl}_3$<br>( $\text{Al/Ti} = 2$ )                                         | hydrocarbure                             |                                                        | 1-4 cis (60-65%)                                                        | (34)                    |
| trans ou<br>mélange cis-<br>trans | $\text{AlEt}_3 + \text{Ti I}_4$<br>( $\text{Al/Ti}$ entre 1,2<br>et 3,5)                                | benzène                                  |                                                        | 1-4 trans (85-95%)                                                      | (48)                    |
| trans                             | $\text{AlR}_3 + \text{Ti I}_4$ (ou<br>$\text{TiI}_2\text{Cl}_2$ )<br>( $\text{Al/Ti}$ entre 6 et<br>10) | benzène                                  | 1,5                                                    |                                                                         | (49, 50)                |
| trans ou<br>cis                   | $\text{AlR}_3 + \text{TiBr}_4$<br>( $\text{Al/Ti} = 2$ )                                                | toluène                                  | 0,35 - 0,6                                             | 1-4 cis (65%)                                                           | (51)                    |
| trans ou<br>cis                   | alcalins ou leurs<br>dérivés alcoyles                                                                   | hydrocarbures<br>ou solvants<br>polaires |                                                        | structure mixte<br>variant selon les<br>conditions expéri-<br>mentales. | (16, 17, 18<br>52, 53). |
| trans ou<br>cis                   | Li - R                                                                                                  | hydrocarbures<br>inertes                 |                                                        | surtout<br>1-4 trans                                                    | (54 à 59)               |
| trans ou<br>cis                   | n-butyllithium                                                                                          | n-heptane                                |                                                        | 1-4 trans (80-90%)<br>avec une faible<br>fraction isotact.              | (19)                    |
| trans ou<br>cis                   | alcalino-<br>terreux                                                                                    | toluène                                  |                                                        | surtout 1-4 trans                                                       | (60)                    |

Tableau I-(suite)



| Monomère                                | Catalyseur utilisé                                                           | Solvant  | Viscosité ( $\eta$ )<br>intrinsèque du<br>polymère (*) | Microstructure                                         | Référenc. |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| trans                                   | $\text{CrO}_3$ (silicate d'aluminium imbibé de $\text{CrO}_3$ ).             | toluène  | 1-1,5                                                  | 1-4 trans                                              | (61)      |
| mélange<br>cis-trans                    | $\text{VAc}_3 + \text{AlBr}_3$ +<br>thiophène                                | benzène  | 1,8                                                    |                                                        | (62)      |
| cis ou<br>trans                         | catalyseur acide:<br>alumine-silice-<br>alumine-phosphate de<br>$\text{Ca}$  |          |                                                        |                                                        | (63)      |
| mélange<br>cis-trans<br>équimoléculaire | peroxyde de benzoyle<br>(pression élevée:<br>10 000 à 15 000<br>atmosphères) | en masse |                                                        | polymère branché<br>structure essen-<br>tiellement 1-4 | (64)      |

Tableau I + (fin)

(\*)  $[\eta]$  déterminée dans des expériences-types.



Nous constatons donc que la polymérisation du pentadiène-1,3, à l'aide de différents types d'initiateurs a fait récemment l'objet de travaux assez nombreux. Les catalyseurs de type Ziegler-Natta ont été les plus utilisés et ont permis d'obtenir certains polymères stéréoréguliers qui ont été caractérisés par spectrophotométrie infra-rouge, résonance magnétique nucléaire et analyse aux rayons X.

Quelques propriétés physiques relatives à ces polymères sont indiquées dans le tableau II.

|                                      | Tempér.<br>de fusion | densité | périodicité<br>le long de<br>la chaîne | Remarques         |
|--------------------------------------|----------------------|---------|----------------------------------------|-------------------|
| Polymère 1-4 trans<br>isotactique    | ≈95°C                | 0,97    | 4,8 Å                                  |                   |
| Polymère 1-2 trans<br>syndiotactique |                      |         | 5,1 Å                                  |                   |
| Polymère 1-4 cis<br>isotactique      | 43-47°C              | 0,924   | 8,1 Å                                  | Elastomères       |
| Polymère 1-4 cis<br>syndiotactique   | 50-53°C              | 0,915   | 8,5 Å                                  | ( <sup>34</sup> ) |

Tab.II - Propriétés physiques de polypentadiènes-1,3.



## CHAPITRE II

### SEPARATION ET PURIFICATION DES DEUX ISOMERES CIS ET TRANS - PENTADIENES-1,3.

Dans le but d'étudier séparément le comportement des deux isomères cis et trans-pentadiènes-1,3, l'une des principales difficultés de notre étude résidait dans l'isolement de ces deux isomères avec un degré de pureté aussi élevé que possible.

En effet, les points d'ébullition des deux isomères sont très voisins (tabl.III) et seule une colonne d'efficacité extrêmement élevée (100 plateaux théoriques au minimum) pourrait permettre de les séparer suffisamment. Par contre, les points de fusion sont assez éloignés (tab.III), ce qui a permis à KIEFFER<sup>(65)</sup> d'utiliser le procédé de purification par fusion de zone. Cependant cette méthode nécessite un appareillage spécial, adapté aux très basses températures. Elle permet d'obtenir l'isomère trans (pureté finale 99,9%) mais non l'isomère cis. Certaines constantes physiques, relatives aux cis et trans pentadiènes-1,3 sont rassemblées dans le tableau III.

|                                           | cis     | trans   |
|-------------------------------------------|---------|---------|
| Indice de réfraction $n_D^{(20^\circ C)}$ | 1,43634 | 1,43008 |
| Température d'ébullition( $^\circ C$ )    | 44,07   | 42,03   |
| Point de fusion ( $^\circ C$ )            | -140,82 | -87,47  |
| d ( $20^\circ C$ ) en g/ml                | 0,691   | 0,676   |

Tab.III- Propriétés physiques des cis et trans-pentadiènes-1,3.

.../...



Les réactivités chimiques des deux diènes sont par contre suffisamment éloignées l'une de l'autre pour qu'on puisse utiliser des méthodes chimiques de séparation (<sup>3,66</sup>). Celles-ci, comme nous le verrons ultérieurement, ne sont pas sans inconvénients.

La chromatographie préparative en phase gazeuse a également été utilisée par certains auteurs (<sup>33</sup>). Elle est d'une mise en oeuvre longue et délicate, mais permet de recueillir les deux isomères cis et trans avec une grande pureté.

## 1 - ORIGINE DES PRODUITS.

Au cours de cette étude, nous avons pu disposer de deux pentadiènes-1,3 (ou pipérylènes) bruts commerciaux, désignés dans la suite par pip-I et pip-II. Le premier provenant de la Société B.A.S.F. (BADISCHE ANILIN und SODA FABRIK), le deuxième de la "PHILLIPS PETROLEUM COMPANY".

### 1.1.-Produit "pip-I"

Il s'agit d'un mélange complexe contenant au minimum une douzaine d'hydrocarbures différents. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse\* donne la composition suivante:

|                          |        |                          |
|--------------------------|--------|--------------------------|
| - trans-pentadiène-1,3 : | 56,3%  | ) pureté globale: 94,4 % |
| - cis - pentadiène-1,3 : | 38,1%  |                          |
| - isoprène               | 0,7 %  |                          |
| - cyclopentène           | 0,1 %  |                          |
| - pentyne-1              | 0,2 %  |                          |
| - cyclopentadiène        | 0,4 %  |                          |
| total évalué...          | 95,8 % |                          |

\* Les conditions de cette analyse sont les suivantes:

- longueur de la colonne: 5 m.
- diamètre extérieur de la colonne: 3 mm
- support : chromosorb P
- phase stationnaire:  $\beta$ - $\beta'$  oxydipropionitrile
- taux d'imprégnation : 20%
- température de la colonne: ambiante
- débit de gaz vecteur (hélium): 18 ml/mn

Toutes les analyses de monomères, effectuées par la suite, avant polymérisation, seront réalisées dans les mêmes conditions.

.../...



L'échantillon contient de nombreuses autres impuretés que nous ne citons pas ici du fait qu'elles peuvent facilement être éliminées par distillation.

### 1.2.-Produit "pip-II"

La qualité de ce produit est bien supérieure à celle de l'échantillon précédent, la proportion globale en pentadiènes-1,3 cis et trans y étant nettement plus élevée. Il a également été analysé par chromatographie en phase gazeuse et présente la composition suivante:

|                          |          |                         |
|--------------------------|----------|-------------------------|
| trans-pentadiène-1,3     | : 71,1 % | ) pureté globale 98,3 % |
| cis - pentadiène-1,3     | : 27,2 % |                         |
| isoprène ou cyclopentène | : 1,4 %  |                         |

---

total évalué... 99,7 %

La dernière impureté est plus probablement de l'isoprène comme l'a montré une analyse effectuée par couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse. Les autres impuretés (butènes, pentyne-1, cyclopentadiène ou hexadiène) se trouvent à l'état de traces (moins de 0,1%).

## 2 - ENRICHISSEMENT DU PRODUIT "pip-I" PAR DISTILLATION.

Le pipérylène brut, préalablement desséché par contact avec du sulfate de calcium anhydre, a été distillé sur une colonne à garnissage, d'une efficacité de l'ordre de 30 plateaux théoriques. L'opération a porté sur 3 500 g de produit auxquels on ajoute 5 g environ d'un inhibiteur de polymérisation (diter-tiobutylpyrocatechol). Après avoir éliminé une tête de 800 g environ, très riche en isoprène, pentyne-1 et cyclopentadiène, nous avons isolé plusieurs coupes, comme le montre le tableau IV.

.../...



| Coupe (a)                   | Coupe D<br>(42,2-42,5°C) | Coupe D'<br>(42,5-43,0°C) | Coupe D''<br>(43,0-43,1°C) |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| poids (g)                   | 1 700                    | 240                       | 81                         |
| isoprène (%)                | 0,6                      | 0,4                       | 0,2                        |
| cyclopentène (%)            | traces                   | 0,13                      | 0,2                        |
| trans-pentadiène-1,3<br>(%) | 72,5                     | 30,9                      | 15,4                       |
| cis-pentadiène-1,3(%)       | 26,6                     | 68,5                      | 84,2                       |
| pentyne-1                   | traces                   | 0                         | 0                          |
| cyclopentadiène             | 0,3                      | 0,05                      | 0,04                       |

(a) Les différentes températures ont été relevées sous une pression atmosphérique de 753 mm de mercure.

Tab.IV - Composition des différentes coupes recueillies par distillation du pipérylène "pip-I".

La coupe principale (pip-I-D) représente environ 50 % en poids du mélange brut initial. Nous pouvons constater que l'isoprène et le cyclopentadiène y sont présents, en proportion presque aussi importante que dans le mélange brut, alors que le pourcentage d'isomère cis y est abaissé à 25 % (au lieu de 38% dans le produit de départ).

Les deux autres coupes (D' et D'') obtenues en fin de rectification représentent ensemble 320 g soit seulement 10% du mélange brut initial. L'analyse montre que la teneur en cis-pentadiène-1,3 y est supérieure à 68% et atteint même 84 % dans la coupe D''.

En conclusion, nous pouvons remarquer que les échantillons "pip-I-D" et "pip-II" ont des compositions comparables. Nous avons utilisé indifféremment l'un ou l'autre de ces produits pour l'isolement du trans-pentadiène-1,3 par voie chimique ou par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Quant aux fractions enrichies en cis-pentadiène-1,3, D' et D'', obtenues par distillation du pipérylène "pip-I", elles ont été employées ultérieurement pour l'isolement de cet isomère.

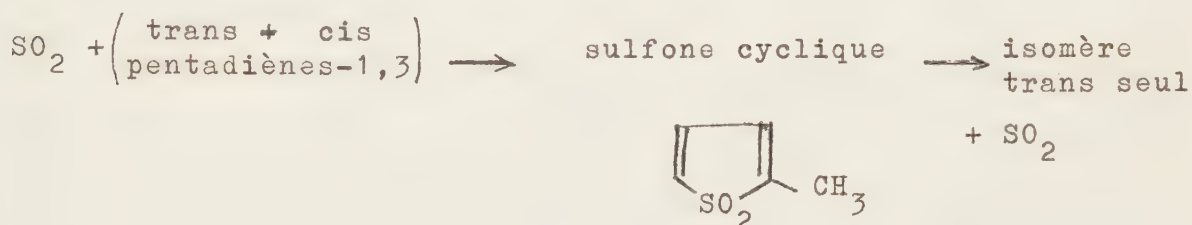
.../...



### 3 - INTRODUCTION D'UNE OPERATION DE SEPARATION CHIMIQUE DANS L'ISOLEMENT DU TRANS-PENTADIENE-1,3.

#### 3.1.-Principe de l'opération

Les trans et cis-pentadiènes réagissent avec l'anhydride sulfureux pour former un produit d'addition cyclique (<sup>66</sup>). La vitesse de réaction est cependant beaucoup plus faible avec l'isomère cis. La sulfone ainsi obtenue est ensuite purifiée, puis décomposée thermiquement. On recueille ainsi le trans-pentadiène-1,3 seul. Ce processus d'isomérisation est illustré par le schéma suivant:



#### 3.2.-Technique expérimentale

##### - formation de la sulfone

Dans un autoclave de 1 l, refroidi préalablement dans un bain carboglace-acétone, on verse successivement le mélange cis-trans pentadiènes-1,3 à traiter et l'anhydride sulfureux liquide. On ajoute également un inhibiteur de polymérisation, destiné à éviter la formation de polysulfones. Dans une opération-type, on utilise 136 g (200 ml) de pipérylène technique, 180 ml environ d'anhydride sulfureux liquide et 7 g d'hydroquinone ou de 2,5 di-tertbutyl p-crésol. La réaction a lieu à 85°C pendant 3 heures. On obtient environ 250 ml d'une huile jaune que l'on dissout ensuite dans 400 ml d'eau, ce qui permet d'éliminer un résidu brun insoluble (20 à 25 g). La sulfone en solution aqueuse est alors extraite six fois par 15 ml de chloroforme. Par évaporation du chloroforme sous pression réduite, on isole la sulfone qui se présente sous l'aspect d'un liquide assez visqueux et légèrement jaunâtre.



- décomposition thermique de la sulfone:

La sulfone ainsi préparée est chauffée à 110°C. Le montage utilisé pour la régénération du trans-pentadiène-1,3 à partir de la sulfone, est représenté sur la figure 2.

Malgré la présence des pièges C, D et E, le trans-pentadiène-1,3 recueilli contient un peu d'eau et d'anhydride sulfureux. Il est alors chauffé à reflux sur de la potasse et distillé (dans le cas où cette précaution n'a pas été prise, on a pu ensuite observer au cours du temps une légère polymérisation). Il est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse.

3.3.-Résultats

A partir de 360 g de pipérylène commercial brut "pip-II", nous avons pu obtenir 456 g de sulfone, ce qui correspond à un rendement de 65 %.

La décomposition thermique de la sulfone obtenue précédemment a permis de recueillir 175 g d'isomère trans. Le rendement global de ce processus de séparation chimique est alors de 49 %.

L'analyse des produits obtenus a été effectuée par couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse\*. Elle est la suivante:

|                                                                       |               |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|
| TRANS-PENTADIENE-1,3                                                  | 99 à 99,5 %   |
| isoprène                                                              | 0,2 à 0,8 %   |
| cis-pentadiène-1,3                                                    | environ 0,2 % |
| impureté non identifiée avec certitude (cyclopentadiène ou hexadiène) | traces        |
| chloroforme                                                           | 0,05 à 0,5 %  |

.../...

---

\* Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de la Raffinerie ELF-UNION de FEYZIN, grâce à l'obligeance de Monsieur SARTEUR, que nous tenons à remercier ici.



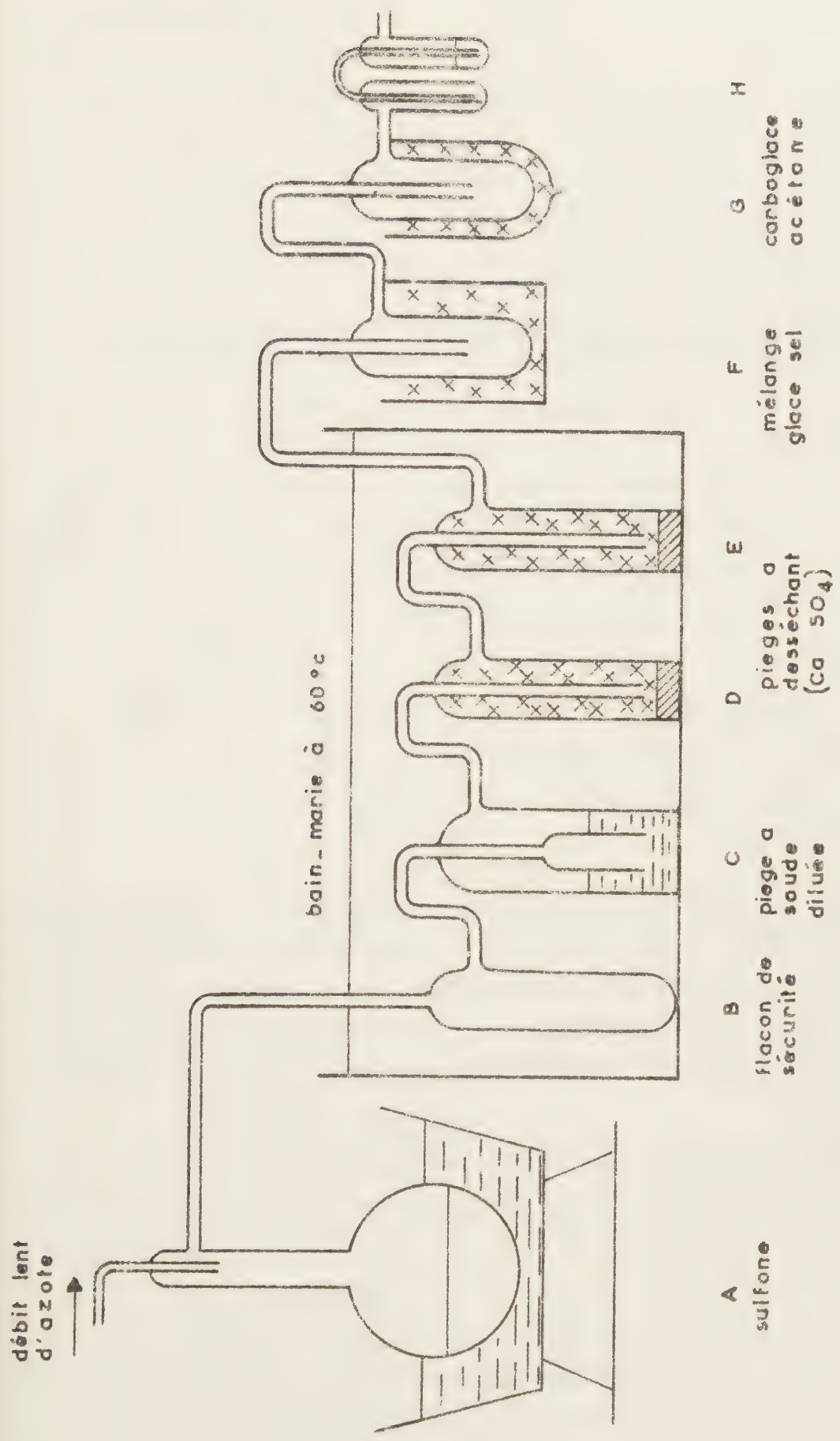


fig. 2 - décomposition thermique de la sulfone

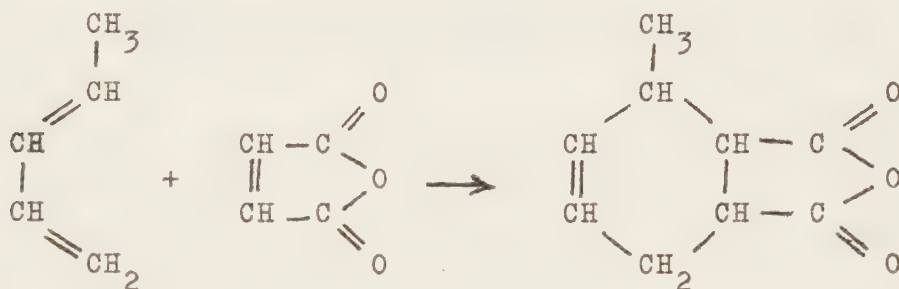


En dépit de sa pureté globale satisfaisante (99 à 99,5 %), le trans-pentadiène-1,3 obtenu contient plusieurs impuretés susceptibles de nuire aux réactions de polymérisation étudiées par la suite. Par ailleurs, la méthode de purification utilisée pour la sulfone est responsable de la présence de chloroforme.

#### 4 - INTRODUCTION D'UNE OPERATION DE SEPARATION CHIMIQUE DANS L'ISOLEMENT DU CIS-PENTADIENE-1,3.

##### 4.1. Principe de l'opération

Le trans-pentadiène-1,3 en conformation cisoïde peut réagir rapidement et complètement avec l'anhydride maléique: on obtient un produit d'addition solide cristallin, l'anhydride méthyl-3,tétrahydro-1,2,3,6 phtalique <sup>(3)</sup>



Cette synthèse diénique , (réaction de DIELS-ADLER) ne peut être effectuée avec l'isomère cis ,dont nous avons vu que la conformation cisoïde est défavorisée. Si l'on fait abstraction d'une légère polymérisation, le cis-pentadiène-1,3 peut être récupéré à partir du milieu réactionnel par distillation.

##### 4.2. Mode opératoire

Le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant deux heures environ, puis le pipérylène n'ayant pas réagi est récupéré par distillation <sup>(3)</sup>.

##### 4.3. Résultats

Nous avons d'abord utilisé un échantillon de pipérylène technique "pip-I " non distillé et contenant 38 % d'isomère cis. A partir de 600 ml du produit brut, nous avons

.../...



recueilli 130 ml de cis-pentadiène-1,3 (rendement par rapport au produit brut: 22 %, rendement par rapport à l'isomère cis contenu dans le produit brut: 58 %).

L'analyse du produit finalement récupéré montre que, tandis que le cyclopentadiène se trouve quasi totalement éliminé, certaines impuretés n'ayant pas réagi sont au contraire cinq fois plus concentrées (cyclopentène par exemple). La pureté de ce produit final s'élève seulement à 94,4 %.

Par la suite, nous avons utilisé les deux coupes de distillation D' et D" (enrichies en isomère cis) du pipérylène brut ("pip-I").

Nous avons tenté de décomposer le produit d'addition trans-pentadiène-1,3 -anhydride maléique pour récupérer l'isomère trans. Tout comme d'autres auteurs (<sup>2,16</sup>), nous avons échoué dans cette opération.

En élevant la température jusqu'à 400°C, nous n'avons pratiquement rien récupéré. Vers 600°C, les auteurs précédemment cités n'avaient d'ailleurs pu recueillir, avec un rendement faible (20 à 35 %) qu'un produit très impur. La perte de l'isomère trans contenu dans le mélange cis-trans pentadiènes-1,3 de départ semble donc irrémédiable. Elle constitue un obstacle très sérieux à l'emploi de cette méthode.

## 5 - SEPARATION DES ISOMERES CIS ET TRANS PAR CHROMATOGRAPHIE PREPARATIVE EN PHASE GAZEUSE.

La chromatographie préparative en phase gazeuse est une méthode de séparation beaucoup plus efficace que la distillation, grâce en particulier à l'emploi de phases stationnaires très sélectives. Nous avons utilisé, comme produits de départ, les pipérylènes "pip-II" ou "pip-I-D".

### 5.1.-Techniques opératoires

#### 5.1.1. Choix de la colonne

La colonne choisie est remplie avec du chromosorb P. (210-250  $\mu$ ) imprégné à 25 % d'adiponitrile. En fait, nous avons utilisé un train constitué de 5 colonnes, chacune

.../...



d'elles ayant une longueur de 1 m et un diamètre de 40 mm.

### 5.1.2. Appareillage

Le chromatographe préparatif utilisé est un appareil THN 101 de la Société THOMSON-HOUSTON. Il est équipé de dispositifs d'injection et de piégeage automatiques, ce qui nous a permis de le faire fonctionner en continu. Le système de détection est un catharomètre relié à un enregistreur, de manière à ce que l'opération puisse être entièrement contrôlée. Périodiquement, les pièges sont vidés de leur contenu et les produits recueillis sont analysés par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions exposées au paragraphe 1.1. (Chap.II).

### 5.1.3. Choix des conditions opératoires-

- La température de la colonne a été fixée à  $35^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . A température plus élevée, la résolution entre les pics correspondant aux isomères cis et trans devient mauvaise. A température plus basse, il devient difficile de maintenir celle-ci suffisamment constante.
- L'azote R a été utilisé comme gaz vecteur. Le choix du débit de celui-ci résulte du compromis suivant: l'efficacité de la colonne, étudiée pour une charge de 250  $\mu\text{l}$ , présente un maximum pour un débit de 1250 ml/mn et est alors de 1900 plateaux théoriques. Elle décroît ensuite très lentement, le nombre de plateaux théoriques passant à 1820 pour un débit de 1740 ml/mn, puis à 1700 pour un débit de 2500 ml/mn. En outre, si aux débits élevée, la durée de chaque cycle est sensiblement réduite, par contre le rendement de piégeage diminue progressivement. En conséquence, nous avons choisi un débit d'azote compris entre 1600 et 1800 ml/mn.
- L'intensité du courant de pont du catharomètre a dû être réglée à une valeur assez faible : 80 mA. Au - dessus de cette valeur, les pics ont tendance à être inversés, ce qui rend le contrôle de l'opération beaucoup plus complexe.

.../...



- Le choix de la quantité injectée résulte également d'un compromis: la productivité doit être suffisamment élevée mais la résolution des deux pics ne doit pas être trop mauvaise. Finalement, le volume de pipérylène injecté a été réglé entre 2,5 et 3 ml.

#### 5.1.4.-Programmation et piégeage.

La durée d'un cycle peut être plus courte que la durée d'élution totale du mélange à étudier, si deux analyses consécutives peuvent se recouvrir partiellement. Il faut naturellement éviter alors l'interférence entre les pipérylènes trans et cis d'une injection donnée et des impuretés relatives à l'injection précédente et à l'injection suivante. Dans notre cas, la durée du cycle était de 44 minutes environ.

La récupération des produits purs à la sortie de la colonne et du détecteur est effectuée dans des pièges métalliques maintenus à  $-80^{\circ}\text{C}$  par un bain carboglace-acétone. Nous avons essayé d'utiliser un bain de saumure ( $-17^{\circ}\text{C}$ ) ou bien de l'air liquide. Dans le premier cas, la température est trop élevée et le piégeage impossible. Dans le deuxième cas, les canalisations sont obstruées fréquemment par des produits solides.

#### 5.2.-Résultats

A partir du pipérylène brut injecté, nous pouvons recueillir trois fractions (fig.3).

- l'isomère trans obtenu avec un très haut degré de pureté (fig.4). Les seules impuretés qui subsistent sont l'isoprène (250 ppm environ) et l'isomère cis. La concentration de ce dernier est difficile à déterminer car elle est extrêmement faible (inférieure ou égale à 0,1%) et le pic correspondant est trop proche de celui de l'isomère trans.
- une fraction médiane constituée par un mélange pipérylènes cis-trans + impuretés, recueilli dans le piège commun, et qui doit être recyclée.

.../...



- une fraction C contenant 90 % environ d'isomère cis et 10% d'isomère trans. Quelques impuretés subsistent:(isoprène et deux pics non identifiés),mais en concentration infime. Le recyclage de cette fraction permet d'obtenir l'isomère cis pur.

Dans une expérience-type portant sur un litre de produit brut le chromatographe a fonctionné de manière pratiquement ininterrompue pendant 20 jours. Le bilan final est exposé dans le tableau V.

|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| pipérylène injecté  | pip-II brut                   |
| nombre d'injections | 373(275 heures environ        |
| quantité injectée   | 690 g                         |
| isomère trans pur   | 270 g(40% du produit injecté) |
| fraction C          | 154 g                         |
| fraction médiane    | 70 g                          |
| total récupéré      | 494g (72% du produit injecté) |

Tableau V: Bilan d'une expérience-type de chromatographie préparative

Le recyclage de la fraction médiane a permis de recueillir 40 g d'isomère trans pur et 10 g de fraction C riche en isomère cis.

Le recyclage de la fraction C a permis de recueillir 70 g (100 ml) d'isomère cis pur (fig.5)

La pureté des produits finalement obtenus (isomères trans et cis) est indiquée dans le tableau VI.

| Trans-pentadiène 1,3 |         | Cis-pentadiène 1,3   |        |
|----------------------|---------|----------------------|--------|
| TRANS-PENTADIENE-1,3 | 99,9%   | CIS-PENTADIENE-1,3   | 99,6%  |
| isoprène             | 250 ppm | isoprène             | néant  |
| cis-pentadiène-1,3   | <0,1%   | trans-pentadiène-1,3 | 0,4%   |
| autres impuretés     | néant   | autres impuretés     | ≈50ppm |

Tableau VI- Pureté des trans et cis-pentadiènes-1,3 obtenus par chromatographie préparative en phase gazeuse.  
.../...



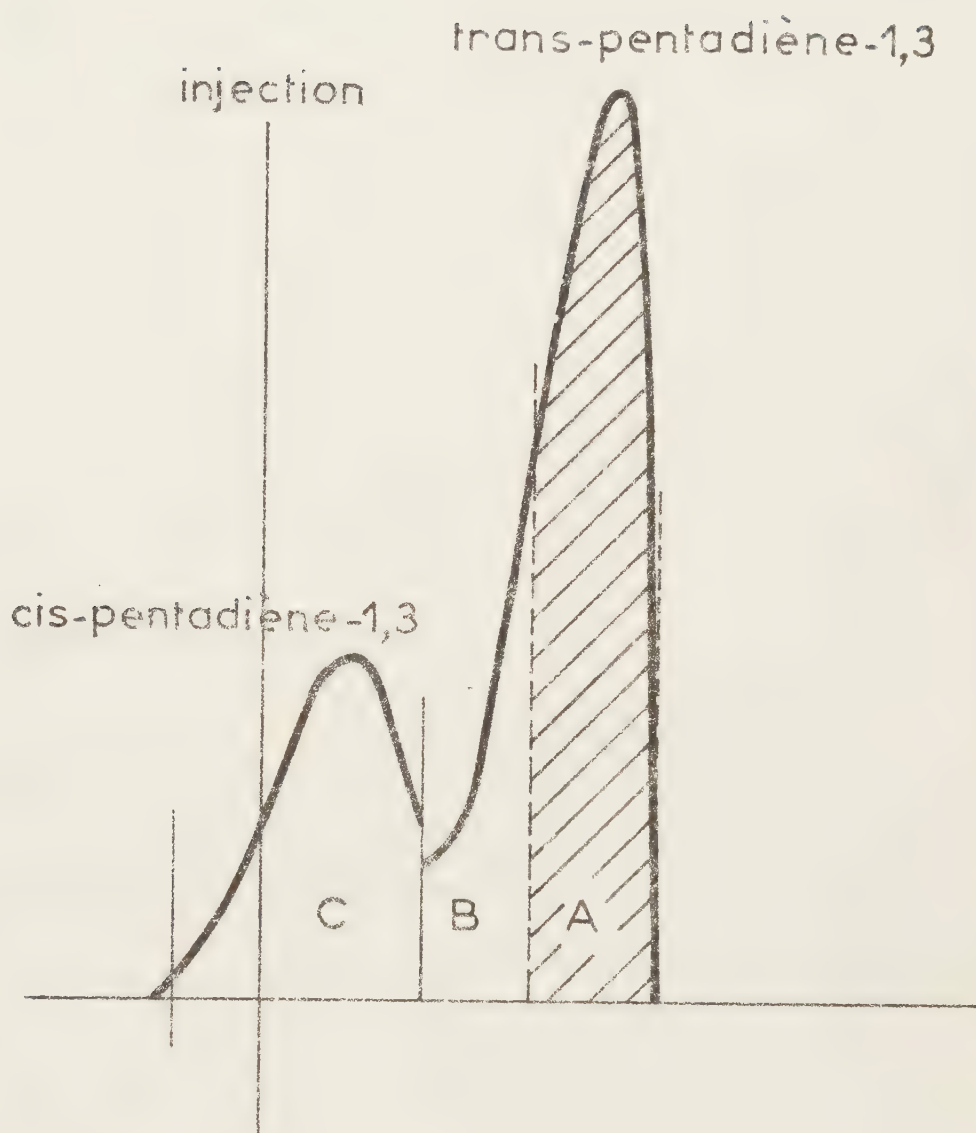


Fig. 3. Essai-type de chromatographie préparative en phase gazeuse.



Fig. 4. Analyse d'un trans-pipéryène obtenu par chromatographie préparative en phase gazeuse.

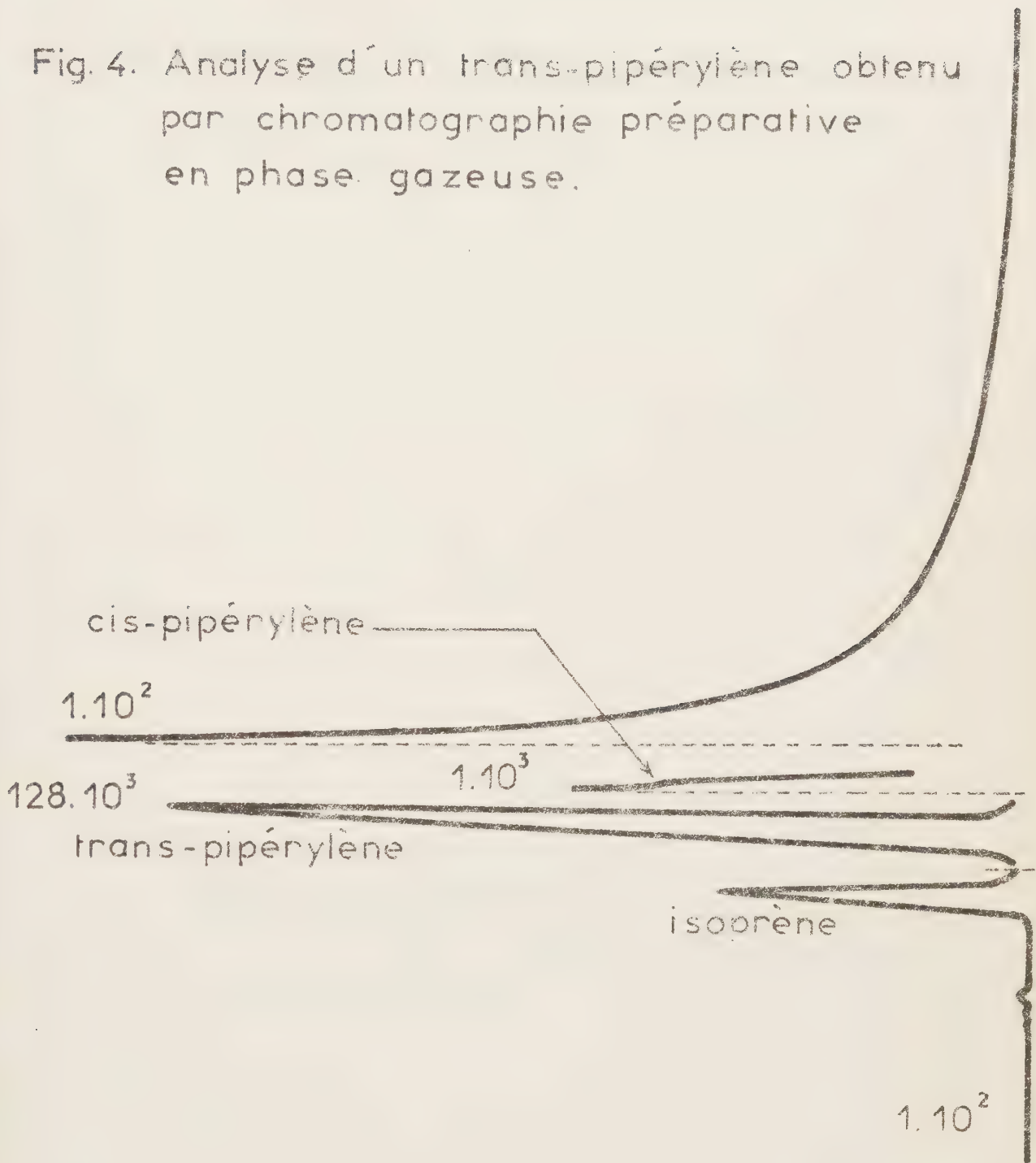
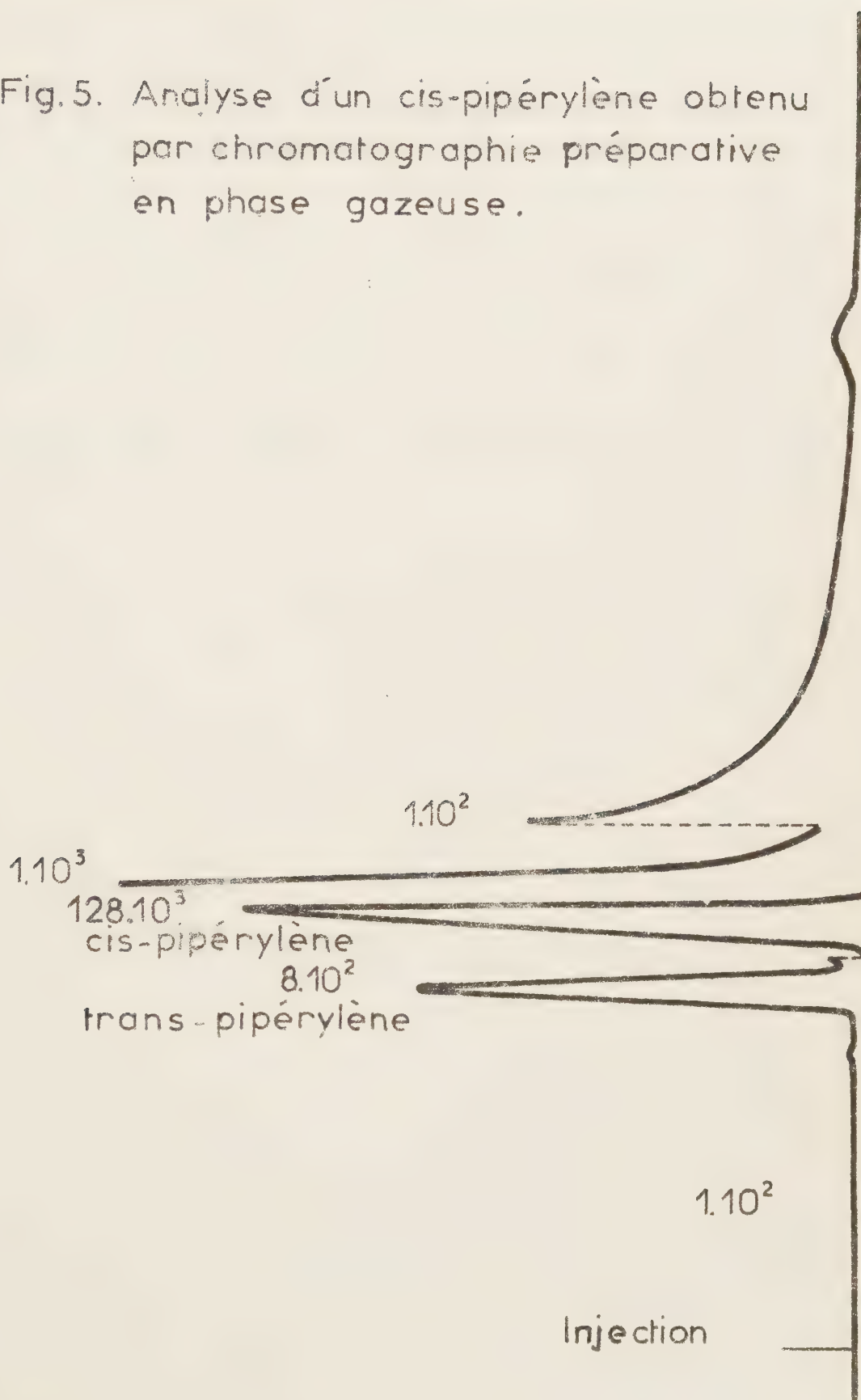




Fig.5. Analyse d'un cis-pipérylène obtenu par chromatographie préparative en phase gazeuse.





En conclusion, la pureté des isomères trans ou cis ainsi obtenus est très élevée et ne peut pas être atteinte avec les autres méthodes précédemment décrites. Bien que la chromatographie en phase gazeuse soit d'une mise en oeuvre assez longue et délicate, nous pouvons néanmoins recueillir en moyenne un gramme d'isomère trans pur par heure. L'appareil pouvant fonctionner en continu, il est possible d'obtenir assez rapidement des quantités appréciables de cet isomère. Par contre, le cis-pentadiène 1,3 ne peut être obtenu qu'après deux opérations successives.

Dans la suite, toutes nos études de polymérisation ont été effectuées à partir de monomères préparés uniquement par cette dernière méthode.

---



### CHAPITRE III

## P O L Y M E R I S A T I O N S

### 1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### 1.1. Traitements ultimes des monomères, solvants et autres réactifs

- Juste avant polymérisation, les monomères issus de la chromatographie préparative en phase gazeuse sont néanmoins distillés en présence d'hydrure de calcium, sous atmosphère d'azote, sur une colonne à garnissage (hélices de FENSKE). Cette opération a pour objet l'élimination de l'eau ainsi que des oligomères éventuellement présents après un stockage prolongé. Les monomères sont alors maintenus à 0°C, sous atmosphère inerte.
- Le benzène ou le n-heptane utilisés comme solvants sont des produits MERCK pour spectroscopie. Ils sont stockés sur drierite, en atmosphère d'argon. Juste avant la polymérisation, ils sont distillés sur triéthylaluminium et recueillis sur tamis moléculaire.
- L'orthotitanate de n-butyle est bidistillé sous pression réduite d'atmosphère inerte (150°C sous 1mm de mercure, 162°C sous 2 mm environ de mercure).
- Le triéthylaluminium est un produit commercial (SCHERING A.G.) dont la pureté approximative (90%) a été vérifiée par la méthode de D.E.JORDAN (<sup>67</sup>). Il n'est pas distillé mais simplement dilué par du benzène anhydre, sous atmosphère d'argon.

.../...



- Dans certaines expériences, nous avons utilisé un catalyseur composé de dichloroéthylaluminium, de diacétylacétonate de cobalt et de thiophène. L'acétylacétonate de cobalt est un produit commercial (K et K.) recristallisé dans du benzène et séché. Il est ensuite redissous dans du benzène anhydre. Le dichloroéthylaluminium a la même origine que le triéthylaluminium, mais est livré en solution à 50% en poids dans le n-hexane. Cette solution a été directement utilisée en polymérisation.
- D'une façon générale, tous ces produits sont stockés sous atmosphère inerte, dans des récipients représentés sur la figure 6.

### 1.2. Techniques utilisées.

Les polymérisations sont effectuées sous atmosphère d'argon sec, soit dans des réacteurs (fig.7a), soit dans des ampoules soudées à une rampe (fig.7b). Le réacteur ou les ampoules sont en verre et comportent une double enveloppe dans laquelle circule un fluide maintenu à température constante. Ils sont également équipés d'un agitateur magnétique. Enfin, ils sont munis de bouchons de caoutchouc "Subaseal" permettant l'introduction des réactifs. Afin d'éliminer toute trace d'air ou d'humidité sur les parois, l'appareillage est maintenu sous vide de pompe à diffusion (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mm de mercure), tout en étant périodiquement rempli d'argon sec. Ces purges ont une durée de 48 heures environ. L'argon utilisé est de l'argon U qui subit un traitement ultime, destiné à éliminer les dernières traces d'oxygène ou d'humidité: passage dans un piège à perchlorate de magnésium, puis dans une colonne contenant une solution dans la décaline d'un complexe benzophénone-sodium (<sup>68</sup>), enfin dans un piège refroidi par de la carboglace. Ce dispositif est représenté sur la figure 8.

.../...



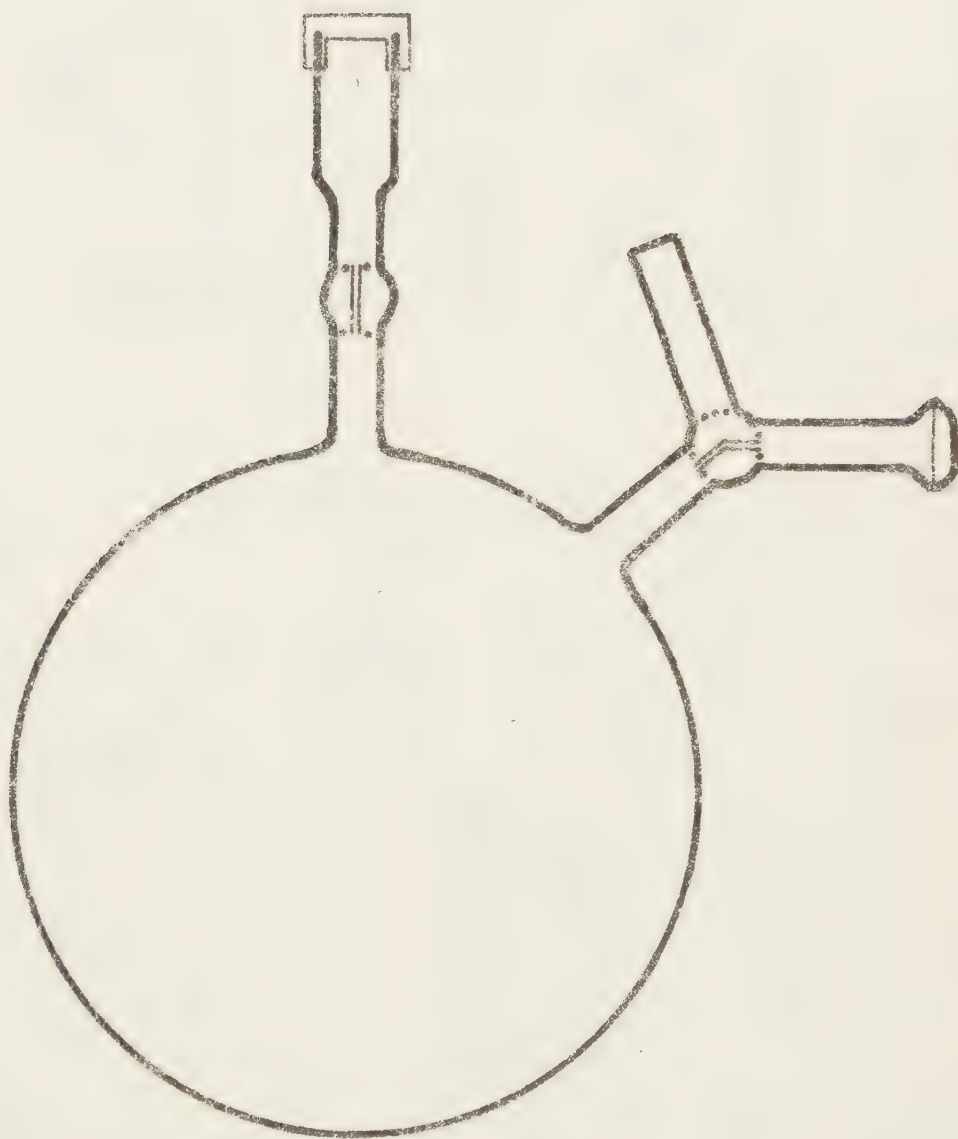
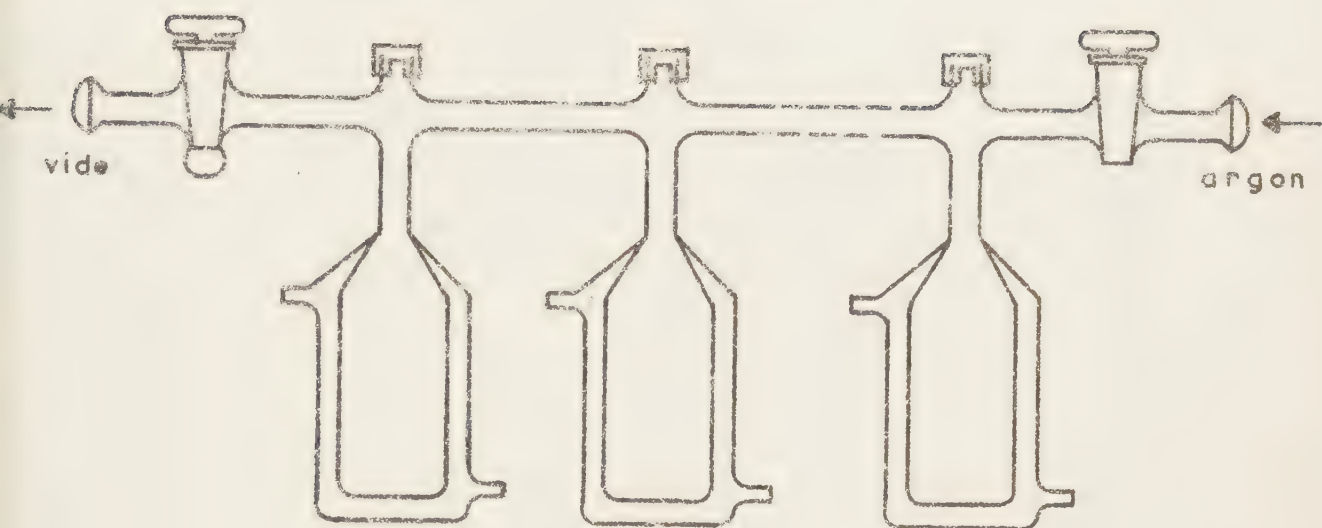
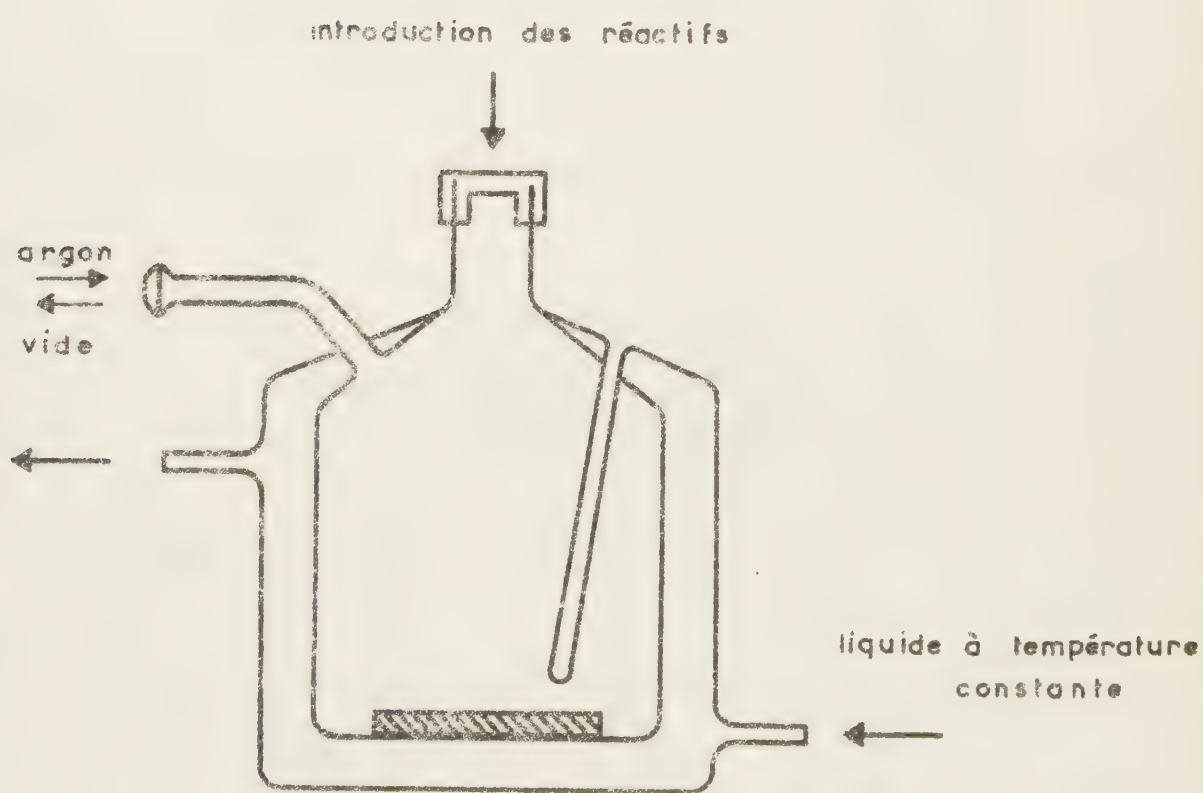


Fig. 6. Récipient de stockage des différents réactifs.





B.



A

fig. 7.      appareillage de polymérisation

A. réacteur

B. rampe d'ampoules



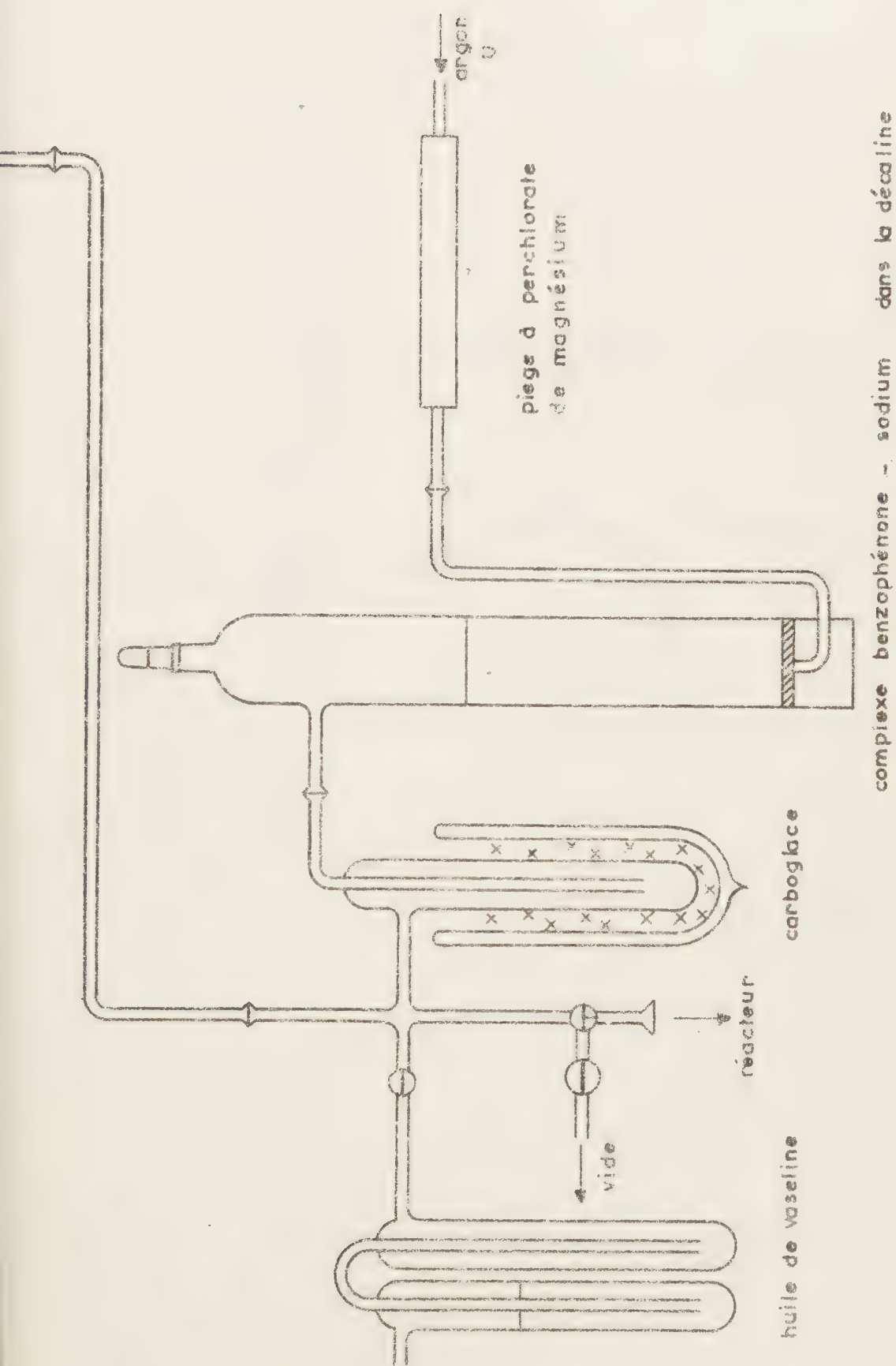


fig. 8 - dispositif de purification d'argon



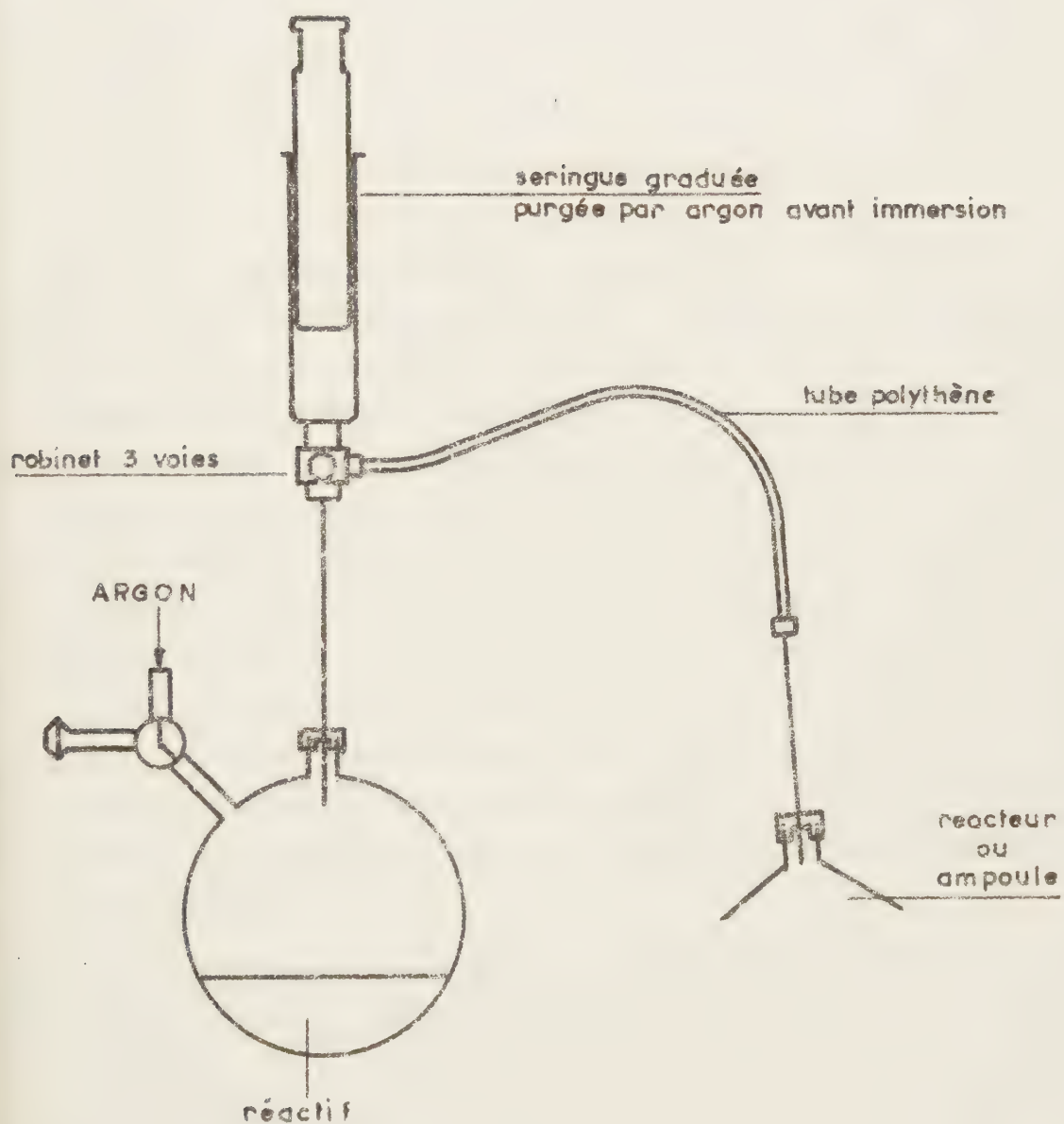


fig. 9. montage utilisé pour le transfert des réactifs



Le dispositif représenté sur la figure 9 permet de transvaser les réactifs des ballons de stockage vers le réacteur ou les ampoules de polymérisation. Après une purge préalable, le liquide à transvaser passe dans la seringue sous l'effet d'une surpression d'argon, puis est refoulé dans le réacteur. Un balayage d'argon permet ensuite de chasser le liquide retenu dans les canalisations. Le volume lu sur la seringue est corrigé à l'aide d'un étalonnage préalable.

Dans la plupart de nos expériences, en particulier dans l'étude systématique de la polymérisation initiée par le système triéthylaluminium-orthotitanate de n-butyle, nous avons introduit successivement le solvant, le triéthylaluminium, l'orthotitanate de n-butyle et nous avons laissé le complexe se former pendant 30 minutes. On ajoute alors le monomère dont la polymérisation se poursuit à vitesse notable pendant 16 heures, durée au bout de laquelle la réaction est délibérément arrêtée par l'introduction d'une petite quantité de méthanol. On dissout alors également dans le milieu 1% en poids de ditertiobutyl-a-méthoxy-p-crésol pour stabiliser le polydiène formé. Celui-ci est finalement précipité dans un excès de méthanol. Après redissolution dans le benzène, on élimine par centrifugation une faible fraction de gel et les produits minéraux insolubles qui proviennent du catalyseur.

Un fractionnement simple du polymère obtenu a été opéré en utilisant la méthode décrite par G.NATTA et ses collaborateurs (<sup>33</sup>). Le polymère brut, en solution, est reprécipité partiellement par la méthyléthylcétone. La fraction B insoluble est caractérisée par une masse moléculaire moyenne en nombre plus élevée et par une structure plus régulière et plus riche en enchaînements 1-4 cis que la fraction A soluble.

La précipitation de la fraction B par la méthyléthylcétone est très lente et a été étudiée à l'aide d'un turbidimètre dont le principe et le fonctionnement ont été donnés par

.../...



ailleurs (<sup>69</sup>). La précipitation du polymère est suivie en fonction du volume de précipitant ajouté. On observe sur la figure 10 la présence de deux paliers correspondant aux deux fractions A et B.

Dans toutes nos expériences ultérieures, le volume de méthyléthylcétone ajouté à la solution de polymère était au moins quatre fois supérieur au volume de celle-ci.

### 1.3. Etude de la cinétique de polymérisation.

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur de 500 ml à l'intérieur duquel on maintient une légère surpression d'argon. Le liquide qui est énergiquement brassé par un puissant agitateur magnétique reste homogène et le soutirage des prises d'essai destinées à l'analyse ne pose pas de problèmes particuliers. Les prélèvements sont effectués par siphonnage à travers une canalisation constituée par deux aiguilles capillaires métalliques réunies par un flexible et que l'on peut isoler l'une de l'autre grâce à une vanne intermédiaire. La première plonge dans le réacteur et la seconde conduit le liquide soutiré dans une recette étanche où l'on place quelques gouttes d'alcool isopropylique pour détruire le catalyseur de polymérisation, sans coaguler le polymère (fig.11).

Les prises d'essai qui sont ainsi prélevées périodiquement au cours de la polymérisation sont d'un volume suffisamment faible pour ne pas perturber notablement l'évolution du système étudié. Elles sont immédiatement analysées par chromatographie en phase gazeuse (<sup>70 à 72</sup>) en utilisant un appareil F et M 810 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et en respectant les conditions opératoires précisées ci-après:

- 1- colonne chromatographique de 5 mètres de long et de 6 mm de diamètre extérieur, remplie de chromosorb P 60-80 mesh, imprégné de 20% en poids de polypropylèneglycol.
- 2- la séparation est effectuée à 20°C en maintenant approximativement le débit à 80 ml/mn.

.../...



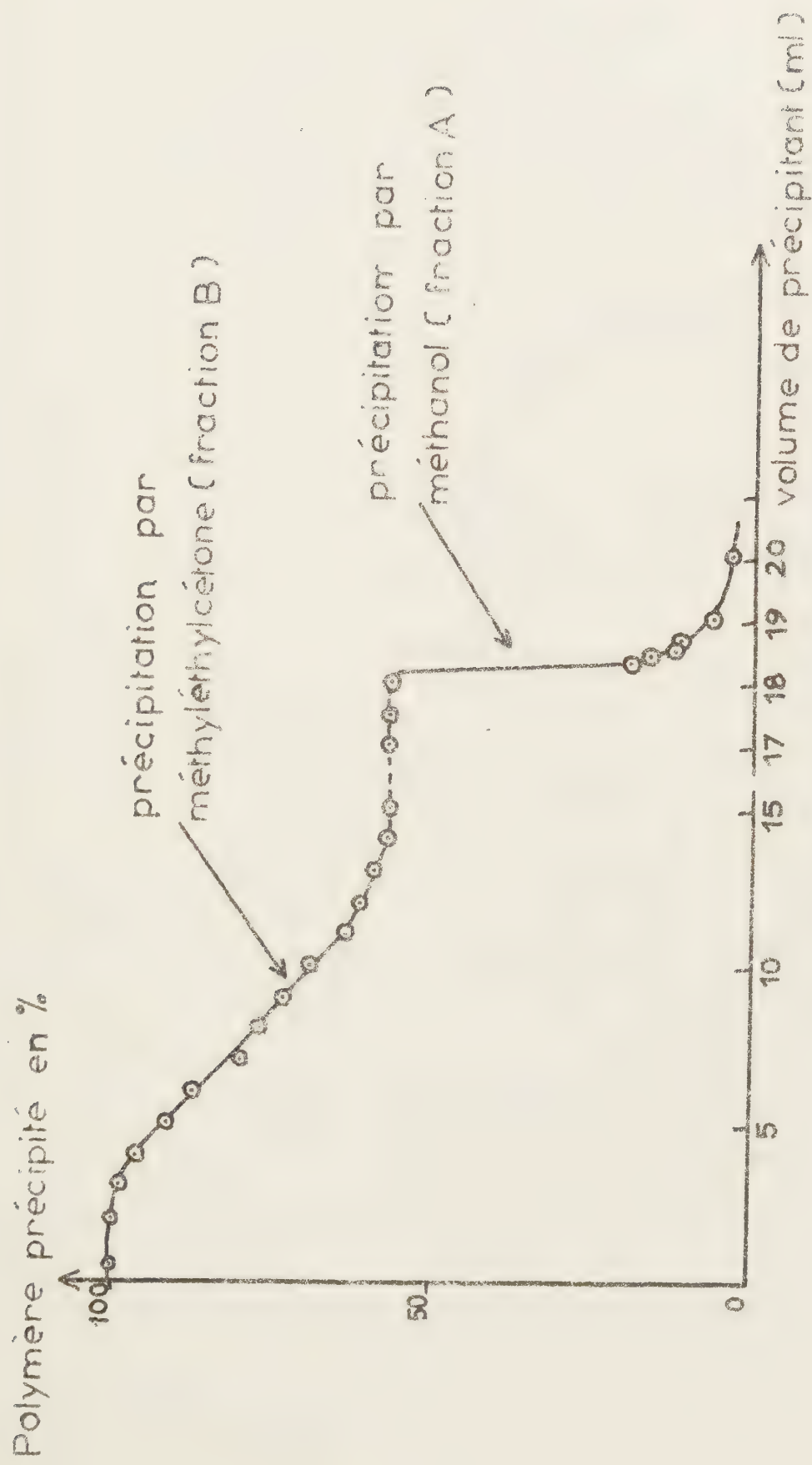


Fig.10. Courbe de précipitation d'un polymère brut en solution dans 10 ml de benzène.



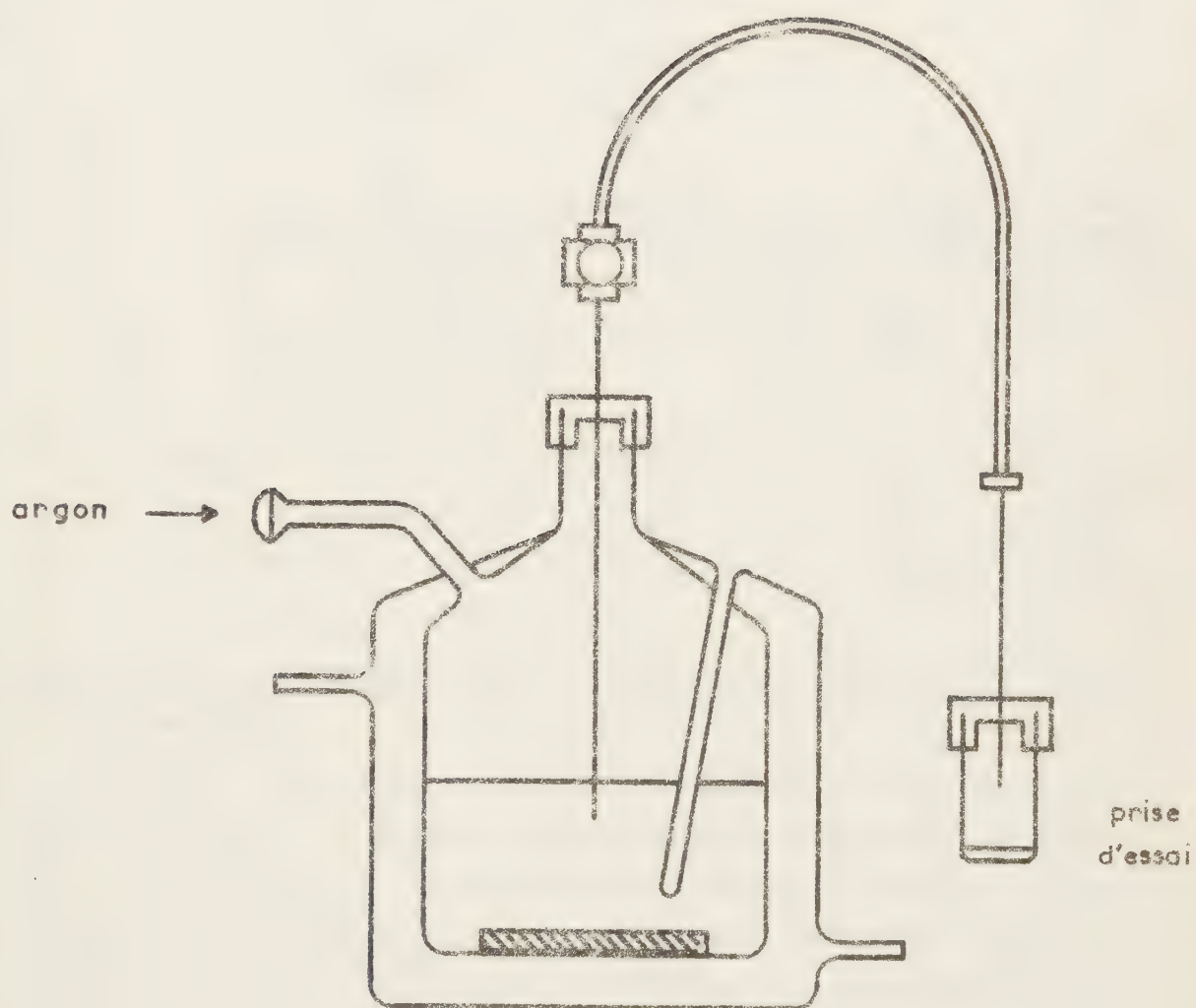


Fig. 11 - dispositif de soutirage des prises d'essai



3-les relations entre les aires des pics observées sur le chromatogramme et les quantités de réactifs qui en sont responsables sont établies par un étalonnage préalable où l'hexane joue le rôle d'étalon interne. C'est ainsi que nous avons déterminé les valeurs numériques des coefficients  $K_C$  et  $K_T$  dans les expressions:

$$\frac{V_{\text{cis}}}{V_{\text{hexane}}} = K_C \frac{S_{\text{cis}}}{S_{\text{hexane}}}$$

$$\frac{V_{\text{trans}}}{V_{\text{hexane}}} = K_T \frac{S_{\text{trans}}}{S_{\text{hexane}}}$$

où les symboles V représentent les volumes des différents constituants pris à l'état liquide et introduits en proportions connues dans les mélanges étalons chromatographiés, et où les symboles S sont les aires des pics correspondants qui apparaissent sur les chromatogrammes.

L'expérience montre que  $K_C$  et  $K_T$  sont tous deux égaux à 0,956, ce qui indique que le système de détection utilisé réagit bien de la même façon vis-à-vis des molécules de pentadiène cis ou trans auxquelles il peut se trouver exposé.

#### 1.4. Etude de l'influence de certains additifs sur la polymérisation.

Les essais de polymérisation en présence d'additifs ont été effectués dans les ampoules précédemment décrites. On introduit dans celles-ci les différents réactifs (benzène, triéthylaluminium, orthotitanate de butyle) selon le mode opératoire habituel. Dans l'une d'elles on procède à une polymérisation témoin en ajoutant le monomère pur ainsi qu'il a été décrit précédemment. Dans les autres, on introduit le même volume de monomère auquel a été ajoutée préalablement la quantité désirée d'un additif donné, pur ou en solution dans le benzène.

Les additifs: isoprène, cyclopentène, pentyne-1 et tétrachlorure de carbone (pureté 99,9%) ainsi que l'éther butylique

.../...



(pureté 99,5 %) n'ont subi aucun traitement préalable. En revanche, le cyclopentadiène commercial, fortement dimérisé, a été décomposé thermiquement à 170°C, distillé (39-40°C) et immédiatement utilisé. Enfin le chloroforme (pureté 99 %) a été passé sur colonne d'alumine activée afin d'éliminer l'alcool éthylique présent, juste avant son utilisation.

## 2 - CARACTERISATION DES POLYMERES OBTENUS

### 2.1. Détermination des masses moléculaires.

#### 2.1.1. Viscosimétrie.

Les relations introduites par HUGGINS (<sup>73</sup>) sont les suivantes :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c + \dots$$

$$\frac{\text{Log } \eta_r}{c} = [\eta] + \left( \frac{1}{2} - k' \right) [\eta]^2 c + \dots$$

où  $\eta_{sp}$  et  $\eta_r$  sont respectivement les viscosités spécifique et relative de la solution de polymère de concentration  $c$ . Aux faibles concentrations de polymère, inférieures à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ g. (ml)}^{-1}$ , les rapports  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  et  $\frac{\text{Log } \eta_r}{c}$  sont des fonctions linéaires de  $c$ . La double<sup>c</sup> extrapolation graphique à concentration nulle de  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  et de  $\frac{\text{Log } \eta_r}{c}$  permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  du polymère, exprimée en  $\text{ml. g}^{-1}$ .

Les viscosités spécifique et relative ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre à dilution directe du type Ubbelohde (<sup>74</sup>). Cette méthode a permis de déterminer  $[\eta]$  avec une précision de l'ordre de 3%.

Nous avons effectué systématiquement cette détermination pour tous les polymères bruts obtenus ainsi que leurs fractions B cristallines, en solution dans le benzène à 25°C. Ceci nous a permis de comparer leurs masses moléculaires respectives. On sait que la viscosité intrinsèque est reliée à la masse



moléculaire M par la relation empirique de MARK-HOUWINK<sup>(75,76)</sup>

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Les coefficients K et  $\alpha$  dépendent du polymère, du solvant, et de la température. Ils ont été déterminés dans le cas de polyisoprènes 1-4 cis en solution dans le benzène.

$$K = 2,35 \times 10^{-2} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,73$$

$[\eta]$  étant exprimée en  $\text{ml.g}^{-1}$ .

Dans le cas des poly-1,4 cis-pentadiènes 1,3 les coefficients K et  $\alpha$  n'ont pas été déterminés, faute d'échantillons suffisamment monodispersés et de structure identique.

### 2.1.2. Osmométrie.

L'osmométrie est la méthode la plus courante de détermination des masses moléculaires moyennes en nombre  $\overline{M}_n$  <sup>(77,78)</sup>. Dans le cas de solutions diluées de polymère, de concentration c, la pression osmotique réduite  $\frac{\pi}{c}$  est donnée par la relation :

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 c \right)$$

où  $A_2$  est le second coefficient du Viriel. Aux faibles concentrations de polymère,  $\frac{\pi}{c}$  est une fonction linéaire de c. L'extrapolation à concentration nulle permet de déterminer  $\overline{M}_n$ . Nous avons effectué cette détermination pour un certain nombre d'échantillons, en solution dans le benzène à 25°C. L'appareil utilisé était l'osmomètre automatique Mechrolab type 501 <sup>(79)</sup>, équipé de membranes de l'"American Viscose" type "ultrafin". La précision des déterminations variait entre  $\pm 3\%$  et  $\pm 15\%$  selon le domaine des masses moléculaires considéré.

### 2.1.3. Diffusion de la lumière.

Cette méthode permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids d'un polymère. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un photogoniodyffusiomètre de la SQFICA.

.../...



La longueur d'onde de la lumière incidente était celle de la raie verte du mercure,  $\lambda = 5461 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ . Les mesures ont été effectuées dans le benzène à 25°C. Les masses moléculaires moyennes en poids ont été déterminées à partir de la double extrapolation graphique, à angle de diffusion et à concentration nuls, selon la méthode de ZIMM (<sup>80</sup>).

#### 2.1.4. Chromatographie sur gel perméable.

Le principe de la méthode est essentiellement fondé sur les différences de taille entre les espèces macromoléculaires d'un polymère. La solution de polymère pénètre dans des colonnes remplies de gels gonflés dans un solvant convenable. Les gels sont en général des matériaux polymères dont le degré de réticulation détermine la porosité des grains. Les molécules en solution, dont le diamètre moléculaire moyen est supérieur à celui des pores du gel gonflé ne peuvent pénétrer dans ceux-ci: elles circulent autour des grains et quittent rapidement la colonne. En revanche les molécules plus petites diffusent sélectivement dans le gel suivant leur taille et leur forme. Il s'ensuit que les espèces macromoléculaires sont éluées dans l'ordre des masses macromoléculaires décroissantes. La différence d'indice de réfraction entre la solution de polymère élue de la colonne et le solvant de référence est mesurée et enregistrée. On obtient ainsi une courbe donnant la concentration d'espèces macromoléculaires données en fonction de leur volume d'élution, celui-ci pouvant être relié à leur taille et à leur masse moléculaire. Dans ce but, une courbe d'étalonnage peut être réalisée en introduisant dans la colonne des échantillons monodispersés de poids moléculaire et de longueur de chaîne connus et en observant leurs volumes d'élution.

Dans le cadre de notre étude, deux séries d'analyses ont été effectuées, l'une et l'autre en collaboration avec des



laboratoires extérieurs\*. Les conditions opératoires étaient les suivantes:

- solvant : trichlorobenzène
- température: 135°C
- colonnes remplies de gel de polystyrène de diamètres de pores respectifs:  
 $10^7 \text{Å}$ ,  $10^6 \text{Å}$ ,  $1,5 \times 10^5 \text{Å}$ ,  $3 \times 10^4 \text{Å}$  et  $3 \times 10^3 \text{Å}$
- débit : 1 ml/mn
- durée de l'injection: 120 secondes.

La courbe d'étalonnage qui donne le logarithme de la longueur de chaîne en  $\text{Å}$  en fonction du volume d'élution n'a jamais été été réalisée dans le cas des polypentadiènes-1,3, faute d'échantillons monodispersés. De ce fait, les calculs des longueurs de chaîne moyennes en nombre et en poids  $\overline{A}_n$  et  $\overline{A}_w$  ont été effectués à partir d'une courbe d'étalonnage relative soit au polybutadiène, soit au polystyrène.

Pour obtenir les masses moléculaires  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$ , à partir des valeurs de  $\overline{A}_n$  et  $\overline{A}_w$ , il suffit de multiplier celles-ci par un facteur Q représentant le poids moléculaire par  $\text{Å}$  de longueur de chaîne. Dans le cas des polypentadiènes-1,3 de structure 1-4 cis isotactique, analogues à ceux que nous avons obtenus, il est possible de calculer un facteur Q théorique en s'appuyant sur les résultats d'analyse aux rayons X de polymères solides (<sup>31</sup>). Comme le modèle proposé est une hélice dont le pas se compose de deux unités monomères de masse moléculaire égale à 68 et dont la périodicité suivant l'axe de la chaîne est de  $8,1 \text{Å}$ , le facteur Q théorique est alors:

$$Q = \frac{68 \times 2}{8,1} = 16,8$$

---

\* La première série d'analyses a été effectuée au Laboratoire de la raffinerie ELF-UNION à Feyzin. La deuxième série d'analyses a été réalisée à l'Usine de Lacq (Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine).



### 2.1.5. Remarques générales sur l'utilisation des différentes méthodes.

Les courbes de distribution des masses moléculaires établies par chromatographie sur gel perméable mettent en évidence l'existence de deux populations de molécules bien distinctes. La première correspondant à une fraction amorphe soluble dans la méthyléthylcétone dont le poids moléculaire moyen est extrêmement faible ( $\overline{M}_n$  compris entre 1000 et 5000) et dont le rapport de polydispersité  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$  est compris entre 2,5 et 7. La seconde forme la partie cristalline qui est insoluble dans la méthyléthylcétone. Son degré de polymérisation est très élevé ( $\overline{M}_n$  compris entre 700 000 et 1 500 000) et son rapport de polydispersité est dans tous les cas compris entre 2 et 2,6. Il s'ensuit que le polymère brut, pouvant être considéré en fait comme un mélange de deux polymères, est caractérisé par un rapport de polydispersité  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$  très élevé, généralement supérieur à 10. En effet, les masses moléculaires moyennes en nombre, respectivement du polymère brut et de sa fraction cristalline sont très différentes, en raison de l'importance des faibles masses dans l'évaluation de cette grandeur moyenne. Au contraire, les viscosités intrinsèques correspondantes (de même que les masses moléculaires moyennes en poids) sont plus proches l'une de l'autre en raison cette fois de l'influence prépondérante des masses moléculaires élevées. Le tableau VII montre les résultats obtenus dans le cas d'un échantillon-type.

Tableau VII -

|                      | $\overline{M}_n$ (osmométrie) | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup> | M(viscosimétrie) |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Polymère brut        | 101 000                       | 495                         | 830 000          |
| Fraction cristalline | 1 260 000                     | 550                         | 980 000          |

Nous constatons que, dans le cas des polymères bruts, les valeurs de  $\overline{M}_n$  sont très inférieures aux valeurs des masses



moléculaires viscosimétriques déterminées à l'aide de la relation :

$$[\eta]_{\text{ml.g}^{-1}} = 2,35 \cdot 10^{-2} M^{0,73}$$

établie dans le cas des 1-4 cis polyisoprènes.

De ce fait, nous avons tenté de déterminer nous-même les coefficients K et  $\alpha$  de la relation de MARK-HOUWINK en utilisant les fractions cristallines des poly-1,4 cis-pentadiènes-1,3, beaucoup plus homogènes en masse moléculaire et en structure que les polymères bruts correspondants. Compte tenu du fait que le domaine des masses moléculaires étudiées est très étroit et que de plus, dans ce domaine, leurs déterminations par osmométrie sont relativement peu précises, les valeurs des coefficients K et  $\alpha$  sont très approximativement:

$$K = 7,25 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,65 \quad ; ([\eta] \text{ en ml.g}^{-1})$$

Toutefois, on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles relatives au polyisoprène 1-4 cis. Ceci n'est pas étonnant dans la mesure où les structures des deux polymères considérés sont assez semblables et où le pouvoir solvant du benzène est comparable dans les deux cas.

Par ailleurs, nous devons noter l'intérêt de la chromatographie sur gel perméable puisqu'elle permet d'obtenir très rapidement la distribution des masses moléculaires de nos échantillons. De plus, cette méthode permet en principe de déterminer également les valeurs de  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$ . Cependant celles-ci sont extrêmement imprécises pour les raisons suivantes:

- En premier lieu, la courbe d'étalonnage utilisée a été établie à l'aide d'échantillons de polybutadiène ou de polystyrène et non à partir de fractions monodispersées de polypipérylènes.

De plus, elle est considérée comme linéaire, quel que soit le volume d'élution. Or, les points expérimentaux relatifs aux très faibles valeurs de celui-ci (donc aux fractions de masses moléculaires très élevées) s'écartent assez sensiblement de la droite tracée et il en découle une erreur assez importante dans la détermination de  $\overline{M}_w$ .

.../...



- D'autre part cette courbe d'étalonnage a permis de déterminer en fait les valeurs de  $\overline{A}_n$  et  $\overline{A}_w$ , relatives aux polymères étudiés. Or, si on compare les valeurs de  $\overline{A}_n$  à celles de  $\overline{M}_n$  déterminées par osmométrie, on constate que le facteur Q réel est sensiblement supérieur au facteur Q théorique.

Le tableau VIII montre qu'il serait en moyenne voisin de 33 soit approximativement le double de la valeur théorique (16,8) calculée précédemment.

| Echantillon | $\overline{A}_n$ ( $\text{\AA}$ ) | $\overline{M}_n$ (osmométrie) | Q  |
|-------------|-----------------------------------|-------------------------------|----|
| 1           | 39 600                            | 920 000                       | 23 |
| 2           | 39 400                            | 1 430 000                     | 36 |
| 3           | 32 400                            | 1 260 000                     | 38 |

Il est possible que cette divergence puisse être en partie expliquée par les conditions opératoires utilisées, en particulier une température de colonnes extrêmement élevée (135°C). Les polypentadiènes pourraient ainsi être partiellement dégradés, si bien que les valeurs de  $\overline{A}_n$  et  $\overline{A}_w$  seraient déterminées par défaut. Cependant, cette explication est sans doute insuffisante, et par ailleurs certains auteurs, dans le cas de polyisobutylènes ont également observé que le facteur Q expérimental était sensiblement égal au double du facteur Q théorique (81).

- Enfin la méthode comporte d'autres sources d'erreurs comme la détermination plus ou moins précise de la ligne de base des chromatogrammes ou encore l'élution trop faiblement poussée des petites chaînes, ce qui conduit à des valeurs de  $\overline{M}_n$  fortement en excès par rapport aux valeurs réelles. Ceci a été observé pour un très grand nombre de polymères bruts étudiés.

Cependant la chromatographie sur gel perméable nous a conduit néanmoins, dans le cas des fractions cristallines, à des valeurs convenables du rapport de polydispersité  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ . Celles-ci ont pu, dans certains cas, être vérifiées à l'aide des



techniques d'osmométrie et de diffusion de la lumière. Il convient de souligner que nous avons utilisé fréquemment cette méthode dans la mesure où elle permet d'atteindre rapidement la distribution des masses moléculaires relative à nos échantillons de polymère.

## 2.2.-Microstructures

La détermination quantitative des microstructures a été effectuée en utilisant conjointement la spectrophotométrie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire. La précision sur les mesures est de l'ordre de 5 %.

### 2.2.1. Spectrophotométrie infrarouge.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER 421. Les spectres ont été obtenus à partir d'un film de polymère déposé sur un disque de chlorure de sodium ou de bromure de potassium, par évaporation d'une solution dans le sulfure de carbone. Nous avons retenu cette façon de procéder après avoir constaté que les résultats diffèrent peu de ceux obtenus à partir des mêmes échantillons dissous dans le sulfure de carbone. En fait la cristallinité des polymères obtenus, même reprecipités une fois par la méthyléthylcétone n'est pas très élevée et certainement insuffisante pour perturber sérieusement les analyses.<sup>(82)</sup>.

Pour interpréter les spectres obtenus (deux d'entre eux relatifs respectivement au polymère brut et à sa fraction cristalline sont représentés sur les figures 12 a et 12 b), et doser les pourcentages respectifs des différentes structures présentes dans nos échantillons, nous avons utilisé les résultats de CIAMPELLI et coll.<sup>(82)</sup>. Ceux-ci ont pu disposer d'un certain nombre de polypentadiènes-1,3 de pureté stérique élevée. Ils ont pu de ce fait déterminer les bandes caractéristiques des différents enchaînements possibles ainsi que les coefficients d'absorption relatifs à certaines d'entre elles.

Ces résultats sont rassemblés sur le tableau IX.

.../...



|                                                                                                              | fréquence<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\epsilon$ ( $\text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ml}$ ) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <u>Bandes relatives au squelette hydrocarboné aliphatique et communes aux différents types de polymères.</u> |                                   |                                                            |
| Vibration de valence asymétrique de C-H dans $\text{CH}_3$                                                   | 2960                              |                                                            |
| " " " $\text{CH}_2$                                                                                          | 2915                              |                                                            |
| " " symétrique $\text{CH}_3$                                                                                 | 2870                              |                                                            |
| " " " $\text{CH}_2$                                                                                          | 2840                              |                                                            |
| " de déformation asymétrique $\text{CH}_3$                                                                   | 1450                              |                                                            |
| " " symétrique $\text{CH}_2$                                                                                 | 1440                              |                                                            |
| Vibration de déformation symétrique des groupes $\text{CH}_3$                                                |                                   |                                                            |
| enchaînement 1-4                                                                                             | 1370                              | 1,9.10 <sup>4</sup>                                        |
| enchaînement 1-2                                                                                             | 1376                              |                                                            |
| <u>Bandes relatives à la double liaison -CH=CH (enchaînements 1-4 ou 1-2)</u>                                |                                   |                                                            |
| <u>Vibration de déformation hors du plan des atomes d'hydrogène adjacents à la double liaison.</u>           |                                   |                                                            |
| enchaînement 1-4 trans                                                                                       | 965                               | 16.10 <sup>4</sup>                                         |
| enchaînement 1-2 trans                                                                                       | 965                               | 15.10 <sup>4</sup>                                         |
| enchaînement 1-4 cis (polymère isotactique)                                                                  | 750                               | 4,25.10 <sup>4</sup>                                       |
| enchaînement 1-4 cis (polymère syndiotactique)                                                               | 750                               | 5, 0.10 <sup>4</sup>                                       |
| enchaînement 1-2 cis                                                                                         | 727                               |                                                            |
| <u>Vibration de valence de la double liaison</u>                                                             | 1655                              |                                                            |

Tableau IX.-



|                                                                                             | fréquence<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\epsilon$ ( $\text{mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ ml}$ ) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <u>Bandes relatives aux groupements vinyliques</u>                                          |                                   |                                                              |
| <u><math>\text{CH}_2 = \text{CH}-</math> (enchaînements 3-4)</u>                            |                                   |                                                              |
| Vibration de déformation hors du plan des atomes<br>d'hydrogène de $\text{CH}_2 = \text{C}$ | 909                               | $12.10^4$                                                    |
| Autres bandes                                                                               | ( 990<br>( 3011<br>( 3077         |                                                              |

Tableau IX (fin)



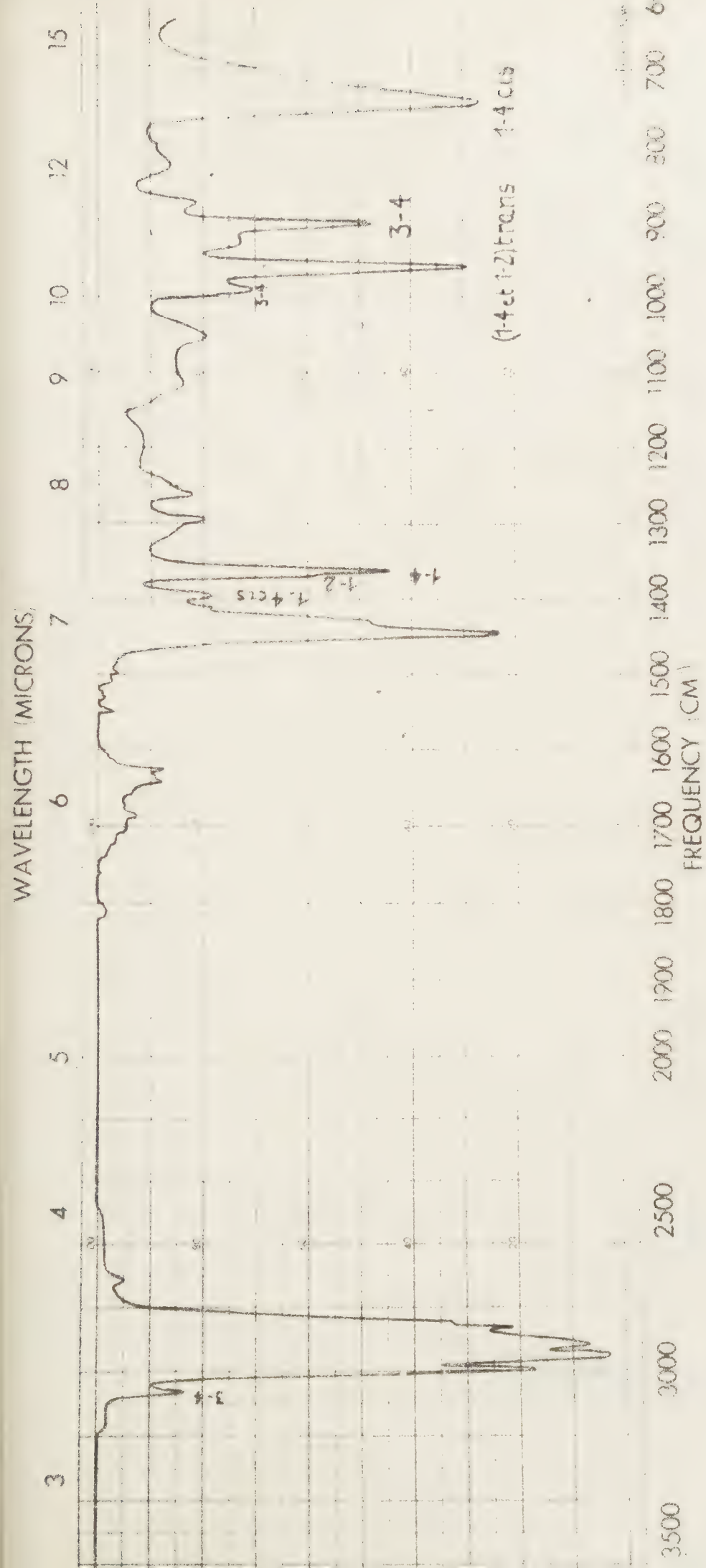


fig. 12 a  
Spectre infrarouge d'un poly-1-4 cis-  
pentadiène - 1,3 (brut)



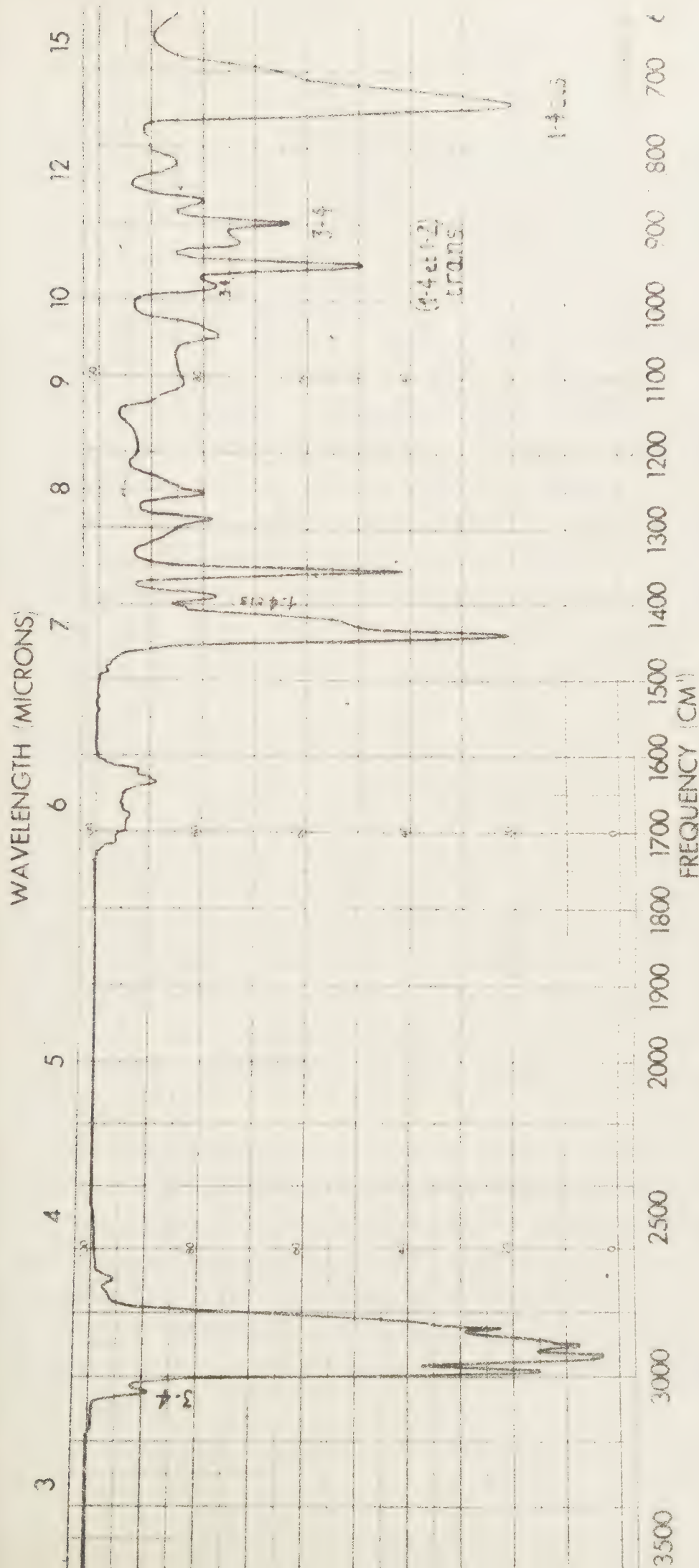


fig. 12 b

Spectre infrarouge d'un poly-1-4 cis-pentadiène - 1,3 (fraction cristalline)



On constate qu'il est relativement facile, par analyse infrarouge de doser les enchaînements (1-4 ou 1-2) trans, caractérisés par la bande à  $965\text{ cm}^{-1}$  dont nous avons pris le coefficient d'absorption égal à  $16.10^4\text{ mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{ml}$ , en raison de la prépondérance des enchaînements 1-4.

Il est également possible de doser les enchaînements 1-4 cis caractérisés par la bande à  $750\text{ cm}^{-1}$ . Pour les polymères bruts obtenus à l'aide de l'initiateur mixte triéthylaluminium, orthotitanate de butyle, amorphes mais comportant de longues chaînes de structure 1-4 cis isotactique, nous avons pris une valeur intermédiaire:  $4,5.10^4\text{ (mole)}^{-1}(\text{cm})^{-1}\text{ml}$ . Dans le cas des fractions cristallines, la valeur choisie était  $4,25.10^4$ , en raison de la prépondérance probable de polymère isotactique. Par ailleurs, nous avons toujours constaté le taux très faible de la structure 1-2 cis, qui se traduit par un très léger épaulement sur la bande à  $750\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est normal, dans le cas où le monomère utilisé est le trans-pentadiène-1,3.

Par contre le dosage par analyse infrarouge de la structure 3-4 (fréquence  $909\text{ cm}^{-1}$ ) est fort peu précis, du fait que des échantillons de poly-3,4 pentadiènes-1,3 de pureté stérique élevée n'ont jamais pu être obtenus. Aussi le coefficient d'absorption a-t-il été déterminé à l'aide d'un composé modèle (méthyl-3 pentène-1) comportant un groupe vinyle (<sup>83</sup>). En fait, ce composé modèle élémentaire présente des bandes d'absorption plus fines que les polymères et la valeur ainsi déterminée du coefficient d'absorption est sans doute très grossièrement approchée (<sup>84</sup>).

En outre l'analyse infrarouge ne permet pas de calculer séparément les proportions respectives des enchaînements 1-4 et 1-2. En effet, les bandes associées à la vibration de déformation symétrique des groupes  $\text{CH}_3$  (tableau IX) sont respectivement situées, dans les deux types d'enchaînement, à des fréquences de  $1370$  et  $1376\text{ cm}^{-1}$ . Ces fréquences sont trop proches l'une de l'autre et les deux bandes ne sont donc pas résolues.



### 2.2.2. Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

Ces analyses ont été effectuées, en collaboration avec des laboratoires extérieurs \*, à l'aide d'appareils VARIAN A 60 et HA 100 . Les spectres ont été obtenus en opérant avec des solutions de polymère dans le tétrachlorure de carbone. Le tétraméthylsilane (T.M.S.) a été utilisé comme référence. Deux spectres caractéristiques ,respectivement d'un polymère brut et de sa fraction cristalline sont représentés sur les figures 13a et 13b.

Le tableau X montre les déplacements chimiques des différents protons relatifs aux diverses structures du polypentadiène-1,3.

| Type de protons                     | Structure     | Déplacement chimique(ppm) |
|-------------------------------------|---------------|---------------------------|
| $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}$ | 1-4, 3-4      | 0,87 à 1,11               |
| $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$ | 1-2           | 1,60 à 1,66               |
| $\text{CH} - \text{C} = \text{C}$   | 1-2           | 1,90                      |
| $\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C}$ | 1-4           | 1,98                      |
| $\text{CH} - \text{C} = \text{C}$   | 1-4           | 2 à 2,6                   |
| $\text{CH} - \text{C} = \text{C}$   | 3-4           | aucune référence          |
| $\text{CH} = \text{CH}$             | 1-2, 1-4, 3-4 | 5,20 à 5,30               |
| $\text{CH} = \text{CH}$             | cycles        | 5,50 à 5,55               |

Tableau X -

Nous avons utilisé, pour le dosage de la microstructure des polypentadiènes-1,3 ,le schéma développé ci-dessous:

- le dosage de la structure 1-2 ne pose aucun problème en R.M.N. puisque les protons relatifs à cette structure ont des déplacements chimiques bien caractérisés et peuvent être intégrés sans difficulté.
- le dosage de la structure 1-4 est effectué en intégrant

\* Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences de NANCY  
Laboratoire ELF-UNION du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE.



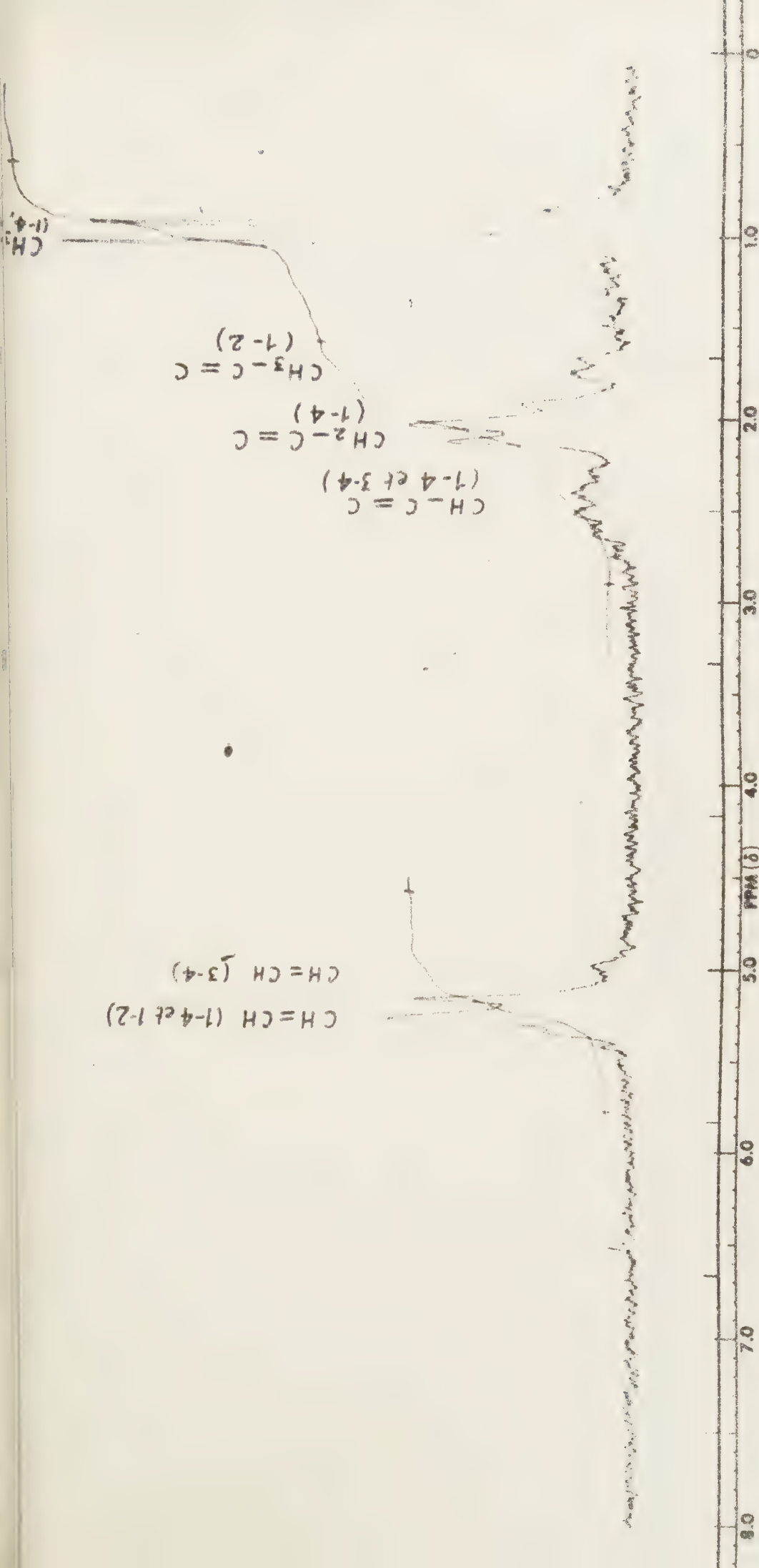


fig. I3 b

Spectre RMN d'un poly-1-4 cis-pentadiène-1,3 (fraction cristalline) sur Varian A 60



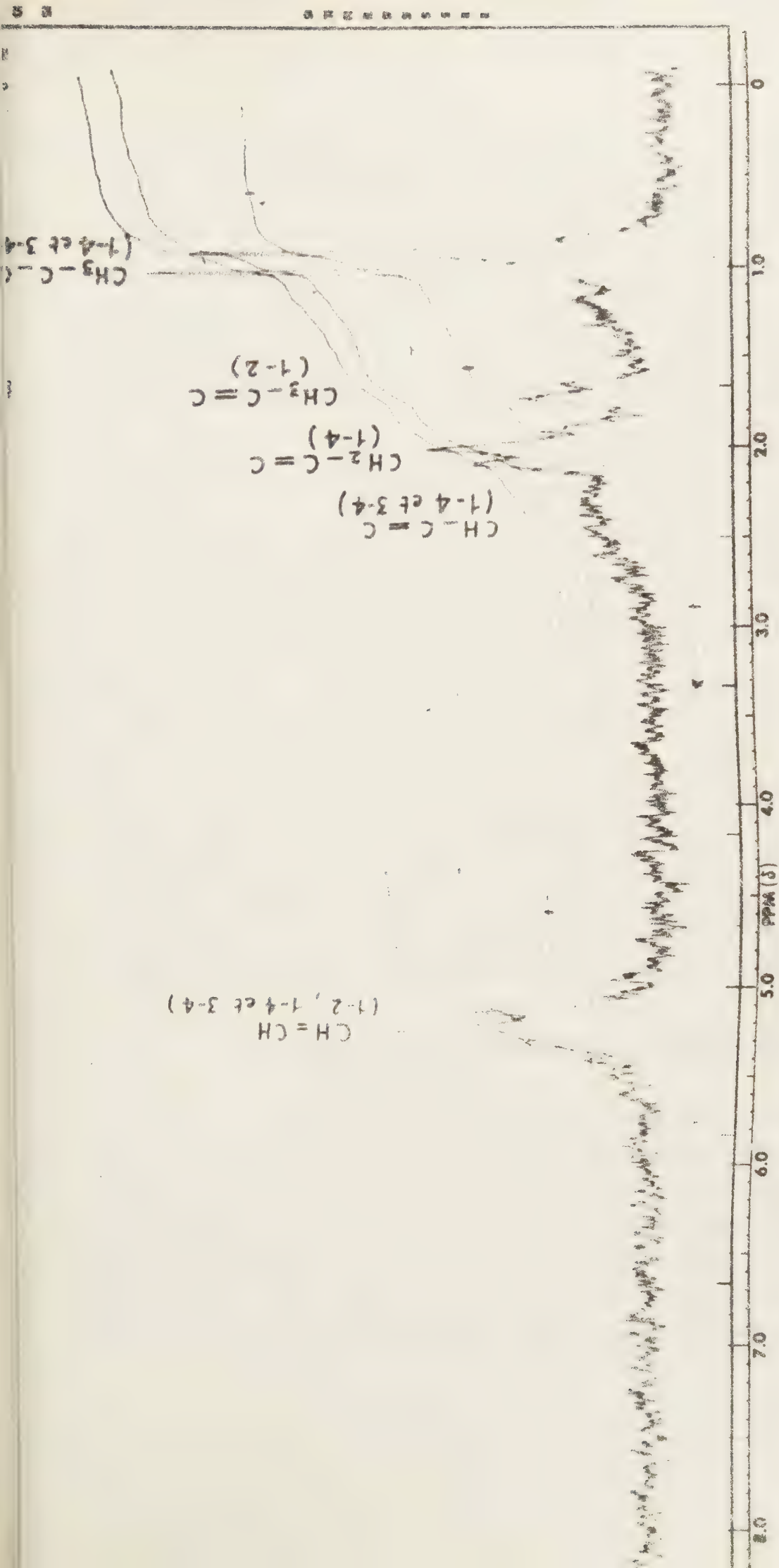


fig. 13 a

Spectre RMN d'un poly-1,4 cis-pentadiène-1,3 (brut) sur Varian A 60



l'ensemble des protons tertiaires ( $-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ) et méthyléniques ( $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ) relatifs à celle-ci. Toutefois, contrairement au cas précédent, ce dosage est entaché d'une erreur due à la présence parmi les protons intégrés des protons appartenant aux carbones tertiaires ( $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ) de la structure 3-4; Le pourcentage des enchaînements 1-4 dans le polymère est donc déterminé légèrement par excès. On peut corriger éventuellement cette valeur en retranchant à celle-ci le tiers du pourcentage de structure 3-4 calculé par analyse infrarouge (à un proton de la structure 3-4, correspondent dans l'intervalle considéré, trois protons de la structure 1-4).

- le dosage des motifs 3-4 est pratiquement impossible en RMN D'une part les protons éthyléniques  $\text{CH}=\text{CH}_2$  ne peuvent être distingués de l'ensemble des protons éthyléniques des structures 1-2 et 1-4, d'autre part le proton sur le carbone tertiaire en  $\alpha$  de la double liaison ( $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ) donne très probablement un pic dans l'intervalle 1,75 - 2,8 ppm et présente donc un inconvénient pour le dosage de la structure 1-4. Cependant le déplacement chimique de ce proton n'est pas exactement connu, puisqu'on ne peut disposer d'un polymère de configurations essentiellement 3-4.
- par ailleurs, il est impossible de déterminer par RMN les contributions respectives des additions cis et trans dans les enchaînements 1-4 ou 1-2, et nous ne pouvons calculer que le pourcentage total des protons de ce type.

Enfin nous n'avons trouvé aucun pic dans l'intervalle 5,50 - 5,55 ppm dans lequel G.FRIEDMANN<sup>(16)</sup> a observé des protons éthyléniques appartenant à des structures cycliques du polypentadiène 1-3. Toutefois nos échantillons semblent parfois présenter une très faible cyclisation si l'on se réfère au rapport entre l'aire totale des pics correspondant aux protons aliphatiques saturés et celle correspondant aux protons éthyléniques. Ce rapport est alors légèrement supérieur à 3.

### 2.2.3. Remarques générales sur l'utilisation des deux méthodes.

L'analyse infrarouge et l'analyse par RMN sont des techniques très complémentaires. En effet, tandis que l'analyse infrarouge permet de déterminer les contributions respectives des additions cis et trans, l'analyse RMN permet de déterminer les proportions respectives des enchaînements 1-4 et 1-2. Seul le dosage de la structure 3-4 ne peut être effectué de manière précise par aucune de ces méthodes.

.../...



Si nous comparons les résultats obtenus par analyse infrarouge et RMN de nos échantillons, nous constatons que le taux global des structures 1-4 déterminé par R.M.N. (sans correction due à la présence de motifs 3-4) n'est que très légèrement supérieur à la proportion de configurations 1-4 cis évaluée par spectrophotométrie infrarouge (Tableau XI). Ceci nous conduit à penser que les polydiènes examinés ne contiennent pas un nombre appréciable de segments en disposition 1-4 trans.

| n° échantillon                          | % 1-4cis<br>(infrar.) | % 1-4<br>total*<br>(RMN) | % 1-4<br>trans<br>+1-2 trans<br>(IR) | % 1-2<br>(RMN) |
|-----------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------|
| 1 (Polymère brut<br>(fract.cristalline) | 65,8                  | 68,5                     | 19,3                                 | 23,7           |
|                                         | 70,8                  | 73                       | 15,9                                 | 21,6           |
| 2 (Polymère brut<br>(fract.cristalline) | 63,2                  | 65                       | 22,6                                 | 26,7           |
|                                         | 74,1                  | 77,5                     | 15,8                                 | 16,7           |
| 3 (Polymère brut<br>(fract.cristalline) | 70,7                  | 72,5                     | 15,5                                 | 20,4           |
|                                         | 82,4                  | 81,5                     | 9,0                                  | 14,2           |

\* sans correction due à la structure 3-4 (-2 à 4%)

Tableau XI -

L'examen des deux colonnes de droite du tableau semble indiquer la présence d'une faible proportion de structure 1-2 cis. Enfin, nous pouvons constater que les fractions cristallines présentent un taux de configurations 1-4 cis sensiblement plus élevé que les polymères bruts correspondants. Ainsi, par la méthyléthylcétone, opérons nous un fractionnement non seulement en masses moléculaires, mais également en structures: les chaînes les plus longues étant celles dont la structure est la plus régulière.

### 2.3. Etude de la stabilité des polymères obtenus.

Les polypentadiènes-1,3, en présence d'un antioxydant (1% en poids environ de ditertiobutyl-a-méthoxy-p-crésol) semblent relativement stables, en solution comme à l'état

.../...



solide. Les déterminations successives de la viscosité intrinsèque d'un même échantillon , à un ou plusieurs mois d'intervalle, montrent (cf tableau XII) qu'elle ne subit pratiquement aucun changement. Tout au plus a-t-on pu observer dans certains cas une très légère dégradation des polymères accompagnée d'une légère oxydation, celle-ci étant mise en évidence par analyse infrarouge.

|                              | Polymère brut | Fraction cristalline |
|------------------------------|---------------|----------------------|
| $[\eta]$ ml. g <sup>-1</sup> | 170           | 380                  |
| $[\eta]$ après 1 mois        | 160           |                      |
| $[\eta]$ après 10 mois       |               | 385                  |

Tableau XII -

## - RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Polymérisations du trans-pentadiène-1,3 à l'aide de différents initiateurs.

Dans une première étape, nous avons effectué plusieurs essais de polymérisation à l'aide d'initiateurs déjà utilisés par ailleurs (<sup>35</sup>) et selon des conditions opératoires aussi proches que possible de celles préconisées par certains auteurs (<sup>31,41</sup>). Le but de ces essais préliminaires était uniquement exploratoire. Nous avons cependant obtenu des résultats qu'il nous paraît intéressant d'exposer ici.

#### 3.1.1. Polymérisation cationique à l'aide de dichloroéthylaluminium.

En mettant en présence 10 g de trans-pentadiène-1,3 et 2 ml d'une solution de dichloroéthylaluminium dans le n-hexane (concentration 50 % en poids), nous avons constaté une polymérisation extrêmement rapide à température ambiante. La conversion est totale en quelques minutes. Le polymère obtenu a un aspect jaunâtre et plutôt poudreux. Le pourcentage de gel est relativement élevé. La fraction soluble dans le benzène

.../...



est caractérisée par une viscosité intrinsèque:

$$[\eta] = 22. \text{ml.g}^{-1}$$

ce qui correspond à une masse moléculaire très faible (environ 15 000). L'analyse infrarouge du polymère obtenu, ainsi que l'examen de son spectre RMN, montrent une proportion équivalente de structures 1-4 trans et 1-2 trans, l'absence totale d'addition 1-4 cis ou même 3-4 ainsi qu'une proportion très élevée de formes cyclisées.

3.1.2. Polymérisations à l'aide du catalyseur Z.N-I:  
dichloroéthylaluminium + acétylacétonate de  
cobalt ( $\text{CoAc}_2$ ) + thiophène.

Nous avons effectué deux essais dans des conditions comparables dont les résultats sont rassemblés sur le tableau XIII. L'ordre d'introduction est le suivant:  $\text{AlEtCl}_2$ -thiophène, puis  $\text{CoAc}_2$ , les proportions molaires étant approximativement : 850/380/1 (<sup>41</sup>). Le milieu réactionnel est parfaitement homogène, légèrement verdâtre.

Nous avons pu obtenir avec un excellent rendement un polymère à l'aspect caoutchouteux, caractérisé par une viscosité intrinsèque relativement élevée. L'étude de la distribution des masses moléculaires révèle avec une très grande netteté (fig. 14a) l'existence de deux fractions A et B. La première (A) a une masse moléculaire très faible ( $\overline{M}_n = 3\,700$ ,  $\overline{M}_w = 8\,400$ ) et provient très probablement d'une polymérisation cationique simple par le dichloroéthylaluminium en excès. Au contraire, la seconde fraction (B) possède une masse moléculaire beaucoup plus élevée ( $\overline{M}_n = 365\,000$ ,  $\overline{M}_w = 890\,000$ ) et est obtenue par polymérisation ionique coordonnée. La fraction B peut être re-précipitée par la méthyléthylcétone et ainsi séparée de la fraction A. Les pourcentages en poids des deux fractions dans le polymère brut total sont du même ordre de grandeur.

Après deux reprecipitations successives, nous avons pu obtenir un polymère très cristallin, de structure essentiellement 1-4 cis et probablement syndiotactique (<sup>41</sup>). L'analyse

.../...



de cette fraction cristalline ainsi que du polymère brut révèle en outre l'absence de configurations 3-4. Les impuretés stériques seraient donc constituées par des motifs 1-2 trans dont la présence en faible proportion peut néanmoins être détectée par RMN, et par des motifs 1-4 trans.

|                      | n° essai                        | 1    | 2    |
|----------------------|---------------------------------|------|------|
| Polymères bruts      | taux de conversion o (%)        | 80   | 85   |
|                      | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>     | 252  | 200  |
|                      | r <sub>1-4 cis</sub> (%)        | 68,6 | 64,3 |
|                      | r <sub>trans(1-4+1-2)</sub> (%) | 31,4 | 35,7 |
|                      | r <sub>3-4</sub> (%)            | 0    | 0    |
|                      | r <sub>crist.</sub> (%)         | 43,6 | 44,3 |
| Fraction cristalline | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>     | 350  | 380  |
|                      | r <sub>1-4 cis</sub> (%)        | 90,4 | 87,1 |
|                      | r <sub>1-4 trans</sub> (%)      | 5    | 5    |
|                      | r <sub>1-2 trans</sub> (%)      | 5    | 7    |

Tabl.XIIII- Polymérisation du trans-pentadiène-1,3 à l'aide de systèmes à base de cobalt.

Conditions de polymérisation:

Température: 0°C

Durée de polymérisation: 15 heures(essai n°1) et  
10 heures (essai n°2)

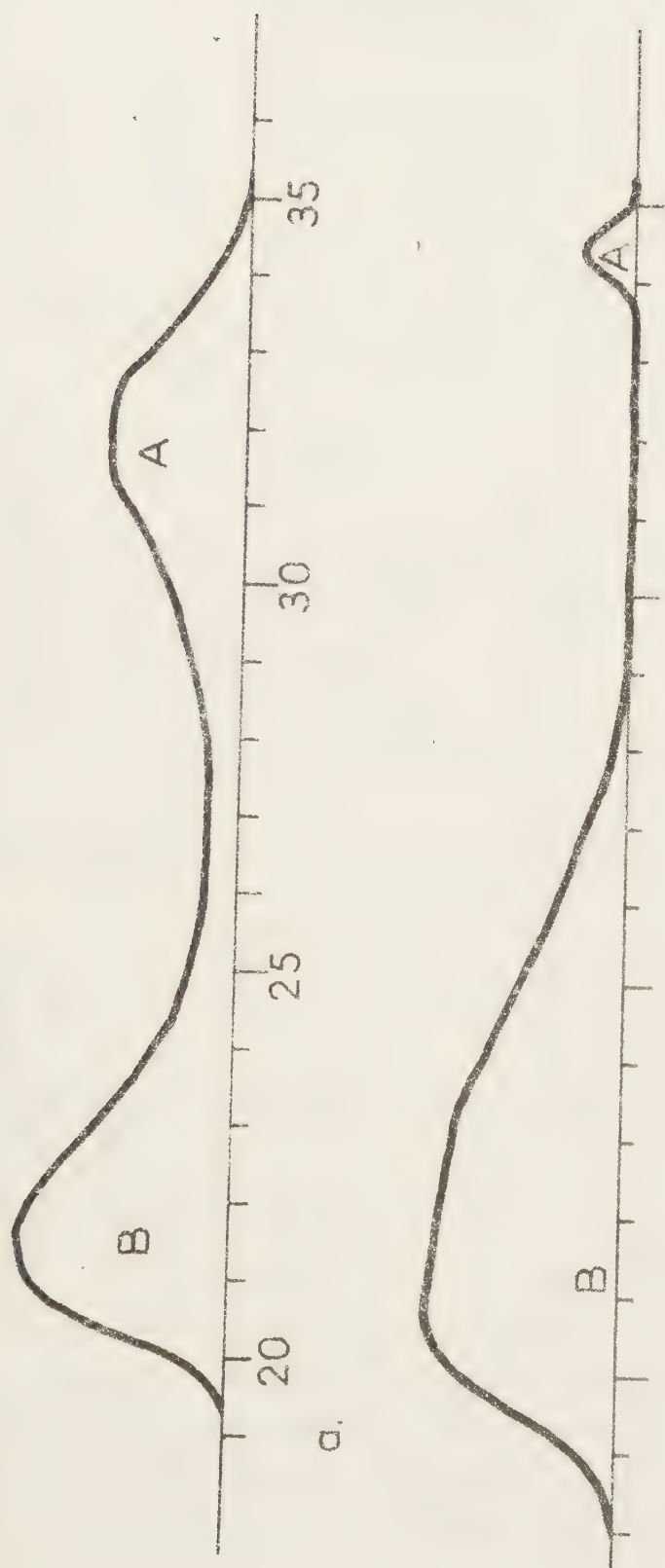
Poids de monomère: 10,5 g

AlEtCl<sub>2</sub> = 0,9 ml

r<sub>crist</sub> est la fraction pondérale constituée par la partie cristalline, r<sub>1-4 cis</sub>, r<sub>1-2 trans</sub>, r<sub>3-4</sub>, etc... sont les fréquences respectives des configurations 1-4 cis, 1-2 trans, 3-4, etc..

.../...





b.

Fig. 14. Chromatogrammes sur gel perméable de polymères bruts.

- a. système initiateur à base de cobalt (Z.N.-1) .
- b. catalyseur mixte  $\text{Al Et}_3 - \text{Ti}(\text{OBU})_4$  (Z.N.-2) .



3.1.3. Polymérisation à l'aide du catalyseur:Z.N.2:  
triéthylaluminium + orthotitanate de n-butyle.

Nous avons effectué deux essais, l'un à 0°C, l'autre à 20°C dont les résultats sont contenus dans le tableau XIV.

|                                  | n° d'essai                              | 3                                              | 4                                              |
|----------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| CONDITIONS DE<br>POLYMERISATION. | monomère(ml)                            | 16                                             | 11                                             |
|                                  | benzène (ml)                            | 74                                             | 30                                             |
|                                  | AlEt <sub>3</sub> (m-mole)              | 7                                              | 11,5                                           |
|                                  | Al/Ti                                   | 7                                              | 7,5                                            |
|                                  | Ordre d'introduction<br>des catalyseurs | Ti(OBu) <sub>4</sub><br>puis AlEt <sub>3</sub> | AlEt <sub>3</sub><br>puis Ti(OBu) <sub>4</sub> |
|                                  | Température de<br>polymérisation        | 0°C                                            | 20°C                                           |
|                                  | Durée de polymérisa-<br>tion.           | 24 heures                                      | 6 heures                                       |
| POLYMER,<br>BRUT                 | Taux de conversion<br>p (%)             | 11                                             | 95                                             |
|                                  | [ $\eta$ ] ml.g <sup>-1</sup>           | 290                                            | 170                                            |
|                                  | % 1-4 cis                               | 63,7                                           | 59,2                                           |
| FRACTION<br>CRISTALLINE          | r <sub>crist</sub> (%)                  | 10                                             | 22                                             |
|                                  | [ $\eta$ ] ml.g <sup>-1</sup>           | 650                                            | 370                                            |
|                                  | % 1-4 cis                               | 89,1                                           | 76,4                                           |

La réaction entre les deux constituants du catalyseur est mise en évidence par une coloration brune devenant progressivement plus foncée. Cependant on n'a pas observé la formation de précipité et le milieu réactionnel est homogène.

.../...



Dans l'essai n°4, à température ambiante, où les concentrations initiales en monomère et en catalyseur sont, il est vrai, relativement élevées, la polymérisation est extrêmement rapide. Le polymère d'aspect caoutchouteux présente une distribution extrêmement large des masses moléculaires: la masse moléculaire moyenne en nombre est très faible et le rapport de polydispersité  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  particulièrement élevé:

$$\overline{M}_n = 7\ 500 \quad \overline{M}_w/\overline{M}_n = 52.$$

Nous avons par ailleurs porté une attention plus grande à l'essai n°3, les conditions de polymérisation étant proches de celles des essais n°s 1 et 2, effectués avec des systèmes Z.N.I. Le taux de conversion obtenu en 24 heures est relativement faible; par contre la viscosité intrinsèque du polymère est sensiblement plus élevée que dans le cas de l'essai n°4 ou même des essais 1 et 2. L'étude de la distribution des masses moléculaires révèle là encore l'existence de deux populations de molécules (fig.14b). Cependant l'importance relative des très faibles masses est moindre que dans le cas des systèmes à base de cobalt. Un fractionnement très sélectif par la méthyléthylcétone permet d'isoler une petite fraction cristalline, de masse moléculaire très élevée et dont la teneur en configurations 1-4 cis approche 90 %. Les impuretés stériques sont constituées par des proportions sensiblement égales de motifs 1-2 trans et de motifs 3-4.

#### 3.1.4. Conclusions.

Après ces essais préliminaires, nous devons choisir, pour une étude plus approfondie, entre les deux catalyseurs Ziegler-Natta solubles, Z.N-I et Z.N-2. Les deux systèmes conduisent à des polymères caoutchouteux à partir du trans pentadiène-1,3, l'activité du catalyseur Z.N-I étant sensiblement supérieure, à 0°C, à celle du catalyseur Z.N-2. Du fait que le système Z.N-I est également très efficace pour la polymérisation 1-4 cis du butadiène, il a fait l'objet, dans la

.../...



littérature, de très nombreuses études (cf. Tableau I) alors que le système Z.N-2 a été relativement négligé. Pourtant, si, comme nous l'avons observé, le triéthylaluminium seul ne polymérise pas, le pentadiène-1,3 dans les conditions habituelles, le dichloroéthylaluminium possède au contraire une activité cationique très élevée. Celle-ci rend nécessaire l'addition d'une base de LEWIS (thiophène ou pyridine). Ainsi le système Z.N-1 à trois constituants est-il plus complexe que le système Z.N-2 à deux constituants. Par ailleurs, les résultats obtenus dans la littérature montrent que les deux isomères cis et trans du pentadiène-1,3 sont polymérisés, à l'aide de l'initiateur Z.N-2, alors que l'initiateur Z.N-1 ne polymérise que l'isomère trans<sup>(35)</sup>. Pour toutes ces raisons, nous avons retenu le système: triéthylaluminium + orthotitanate de n-butyle.

### 3.2. Paramètres dont dépend la polymérisation à l'aide de l'initiateur Z.N-2.

#### 3.2.1. Influence du rapport molaire $\text{Al/Ti}$

Deux séries d'essais dont les résultats sont rassemblés dans les tableaux XV et XVI ont été respectivement conduites à 0 et 20°C. On y a étudié systématiquement, en fonction du rapport molaire  $\text{Al/Ti}$  qui caractérise le catalyseur complexe employé comme initiateur, les variations de quatre grandeurs importantes:

$\rho$  = taux de conversion (% atteint après 16 heures de polymérisation)

$[\eta]$  = viscosité intrinsèque (en  $\text{ml.g}^{-1}$ ) du polydiène obtenu.)

$r_{\text{crist}}$  = fraction pondérale constituée par la partie cristalline du polymère synthétisé.

$r_{1-4 \text{ cis}}$  = fréquence des segments 1-4 cis contenus dans l'enchaînement formé.

En fonction du rapport  $\text{Al/Ti}$ , l'évolution des phénomènes observés à 0°C et 20°C (fig.15) est sensiblement la même.

.../...



|                   | N° essai                         | 5 | 6   | 7   | 8     | 9    | 10    | 11   | 12   |
|-------------------|----------------------------------|---|-----|-----|-------|------|-------|------|------|
|                   |                                  |   |     |     |       |      |       |      |      |
| POLYMERES<br>BRUT | Al/Ti                            | 0 | 3   | 4   | 5     | 8    | 11    | 16   | 21   |
|                   | $\rho\%$                         | 0 |     |     | 100   | 46,5 | 48    | 36   | 33   |
|                   | $[\eta]$                         | - | 485 | 460 | 430   | 340  | 320   | 290  | 234  |
|                   | $\overline{M}_n$<br>(osmométrie) |   |     |     | 10000 |      | 70000 |      |      |
|                   | $r_{1-4cis} \%$                  |   |     |     | 66    | 63   | 63    | 61,5 | 59   |
|                   | $r_{1-2 trans} \%$               |   |     |     | 19    | 22,5 | 22,5  | 24   | 25,5 |
|                   | $r_{3-4} \%$                     |   |     |     | 15    | 14,5 | 14    | 15   | 15   |
| CRISTALLINE       | $r_{crist} \%$                   |   | 65  | 79  | 79    | 43,9 | 45,8  | 45,3 | 39   |
|                   | $[\eta]$                         |   |     |     | 435   | 500  | 540   | 475  | 460  |
|                   | $r_{1-4 cis} \%$                 |   |     |     | 70,8  | 75,0 | 74,1  | 73,8 | 73,1 |
|                   | $r_{1-2 trans} \%$               |   |     |     | 15,9  | 15,4 | 15,8  | 15,6 | 16,2 |
|                   | $r_{3-4} \%$                     |   |     |     | 13,3  | 9,6  | 10,1  | 10,6 | 10,7 |

Tableau XV -Influence du rapport Al/Ti à 20°C

Conditions de polymérisation:

- durée de polymérisation : 16 heures
- poids de monomère (trans):5,6 g
- volume de benzène : 32 ml
- concentration en titanate de butyle:31,2 m-moles.l<sup>-1</sup>



| n° essai                |                        | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   |
|-------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|
| Al/Ti                   |                        | 2    | 4    | 5    | 6    | 11   |
| POLYMERE<br>BRUT.       | p %                    | 0,03 | 13,4 | 17,4 | 16,1 | 10,8 |
|                         | $[\eta]$               |      | 710  | 650  | 320  | 290  |
|                         | r <sub>1-4</sub> cis   |      | 75,3 | 70,7 | 66,4 | 63,4 |
|                         | r <sub>1-2</sub> trans |      | 13,2 | 15,5 | 19,5 | 22,8 |
|                         | r <sub>3-4</sub>       |      | 11,5 | 13,8 | 14,1 | 13,8 |
| FRACTION<br>CRISTALLINE | r <sub>crist</sub>     |      | 74,9 | 69   | 38   | 29   |
|                         | $[\eta]$               |      | 730  | 710  | 560  | 590  |
|                         | r <sub>1-4</sub> cis   |      | 81,1 | 82,4 | 79,0 | 83,6 |
|                         | r <sub>1-2</sub> trans |      | 9,7  | 9,0  | 11,7 | 9,5  |
|                         | r <sub>3-4</sub>       |      | 9,2  | 8,6  | 9,3  | 6,9  |

Tableau XVI - Influence du rapport  $Al/Ti$  à 0°C.

Conditions de polymérisation

Durée de polymérisation : 16 heures

Poids de monomère: 5,6 g

Volume de benzène : 32 ml

Concentration en titanate de butyle: 31,2 m-moles.l<sup>-1</sup>



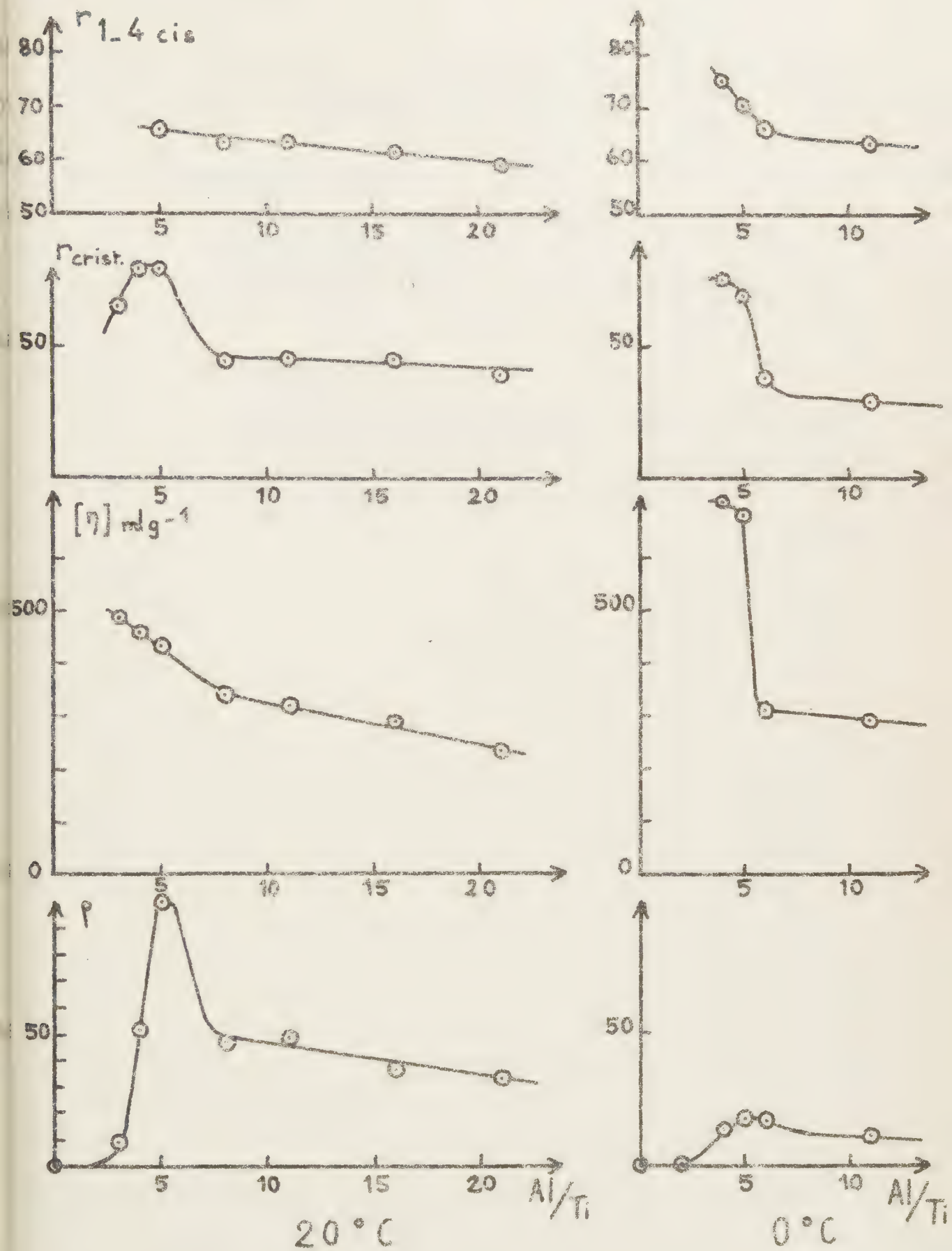


Fig. 15. cf. légende page suivante.



Figure 15. Influence de la composition Al/Ti du catalyseur sur la polymérisation du trans-pentadiène-1,3.

Paramètres invariants :

- durée de polymérisation : 16 heures
- poids de monomère : 5,6 g
- volume de benzène : 32 ml
- concentration en titanate de butyle :  $31,2 \text{ mmol l}^{-1}$

Les grandeurs étudiées sont :

- : taux de conversion atteint après 16 heures de polymérisation
- : viscosité intrinsèque du polymère
- $r_{\text{crist.}}$  : fraction pondérale correspondant à la fraction cristalline.
- $r_{1-4 \text{ cis}}$  : fréquence des segments 1 - 4 cis



- Le taux de conversion passe par un maximum assez aigu lorsque la variable  $Al/Ti$  est proche de 5, les rendements étant systématiquement plus élevés à 20°C qu'à 0°C. L'orthotitanate de n-butyle ne peut à lui seul initier la polymérisation:  $p = 0$  pour  $Al/Ti = 0$ . Il en est de même du triéthylaluminium:  $p = 0$  pour  $Ti = 0$ . Nous constatons que le taux de conversion demeure très faible lorsque le rapport  $Al/Ti$  est inférieur à 3. De plus, pour des valeurs supérieures à 8, nous pouvons observer un palier en pente douce, la décroissance de  $p$  étant alors beaucoup moins accentuée.
- Les trois autres grandeurs étudiées  $[\eta]$ ,  $r_{crist}$  et  $r_{1-4\ cis}$  prennent une valeur élevée dès que le rapport  $Al/Ti$  atteint la valeur 3, la quantité de polymère devenant alors suffisante pour qu'on puisse le caractériser. Lorsque le catalyseur utilisé devient plus riche en aluminium, elles ont tendance à décroître, cette décroissance étant généralement rapide lorsque le rapport  $Al/Ti$  passe de 5 à 7.
- L'examen de la distribution des masses moléculaires des polymères bruts (fig.16 et 17) est particulièrement intéressant. Lorsque le rapport molaire  $Al/Ti$  est compris entre 3 et 5, le pic A relatif aux chaînes très courtes est d'importance faible. Quant au pic principal B, il est pratiquement symétrique et le rapport de polydispersité qui lui correspond est voisin de 3. Lorsque le rapport  $Al/Ti$  s'élève au delà de la valeur 5, le pic A devient de plus en plus important par rapport au pic B. Quant à celui-ci il devient légèrement plus dissymétrique et présente une trainée vers les faibles masses, ainsi le rapport de polydispersité qui lui correspond, s'accroît.

Ces observations suggèrent la présence de deux espèces de sites catalytiques. Les uns seraient capables de provoquer la formation de courtes chaînes stériquement peu régulières et leur nombre augmenterait avec le rapport  $Al/Ti$  donc

.../...



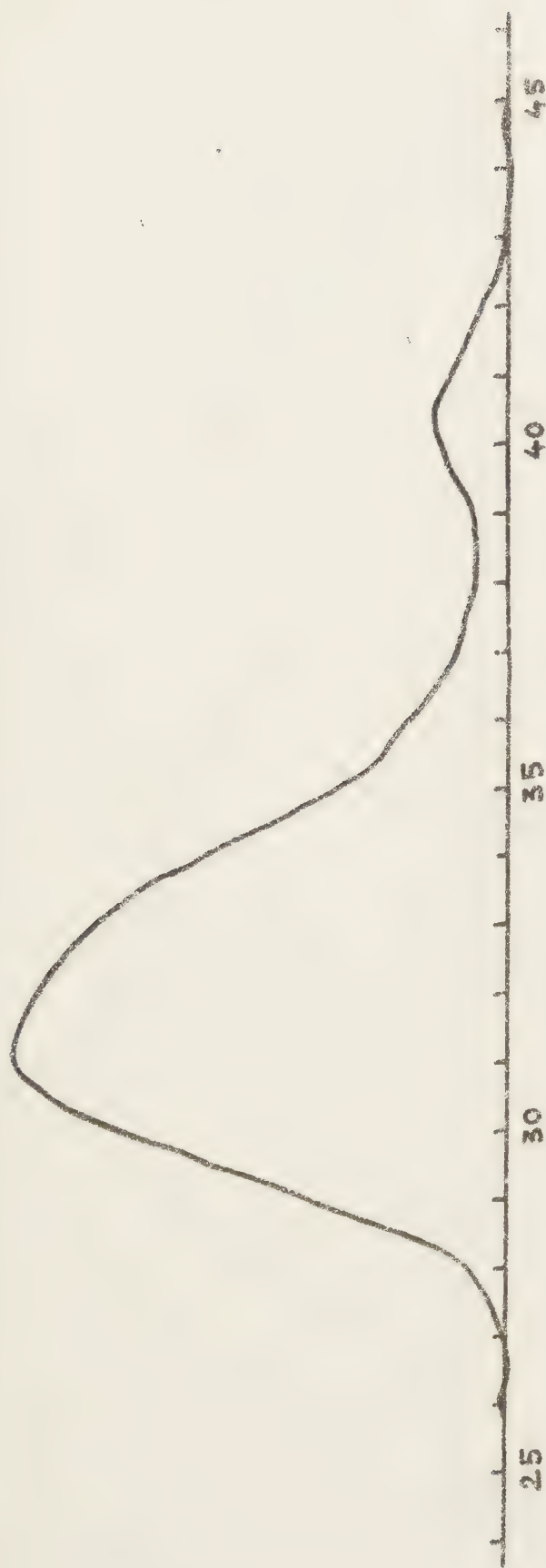


Fig. 16. Chromatogramme sur gel perméable d'un polymère brut préparé dans les conditions de l'essai n° 15.  
(  $Al/Ti = 5$  ;  $\theta = 0C$  ).



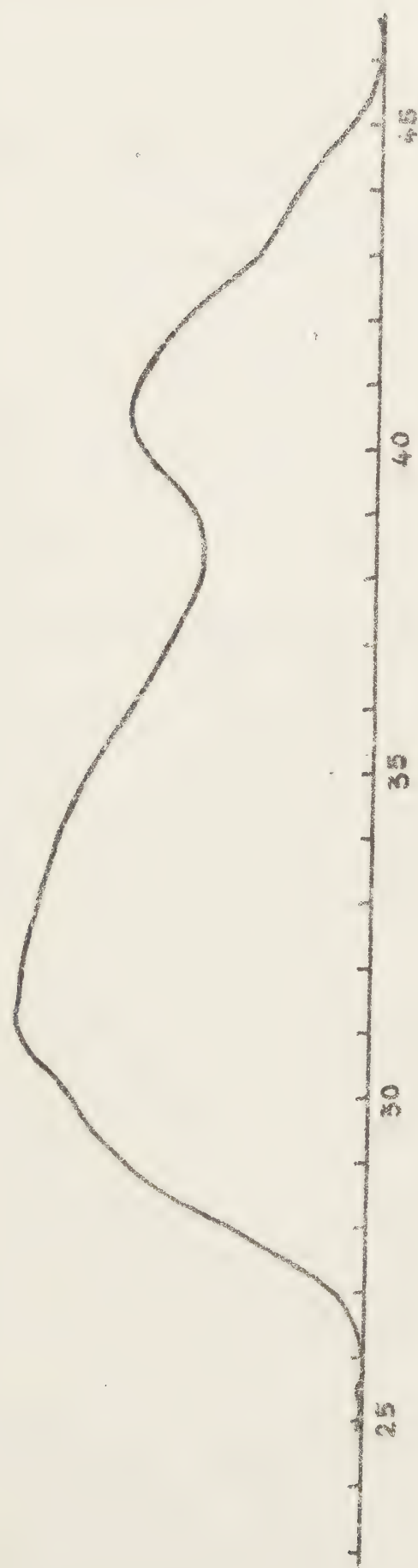


Fig. 17. Chromatogramme sur gel perrnéable d'un polymère brut préparé dans les conditions de l'essai n° 17.  
(  $Al / Ti = 11$  ;  $\theta = 0^{\circ}C$  ).



probablement avec le degré de réduction du titane et la concentration d'organoaluminiques en excès\*. Les seconds constitueraient des sites d'amorçage par coordination qui initieraient de longs enchaînements stéréoréguliers vraisemblablement isotactiques (<sup>35</sup>). La concentration de ces derniers centres serait maximale pour un rapport  $Al/Ti$  voisin de 5.

Il serait intéressant de connaître le degré d'oxydation du titane, selon le rapport  $Al/Ti$ , la nature exacte des différents centres actifs ainsi que les mécanismes par lesquels ils agissent, et surtout bien sûr, les origines de la stéréorégulation.

### 3.2.2. Influence de la concentration en catalyseur

L'influence de ce paramètre a été appréciée en maintenant la température à 20°C et le rapport  $Al/Ti$  à la valeur 5. Les polymérisations ont été arrêtées après 90 minutes, durée qui est suffisamment courte pour que l'on puisse lier le taux de conversion mesuré à la vitesse initiale de la réaction. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 18 et sur le tableau XVII. En examinant ce dernier, nous pouvons constater qu'au delà d'une concentration en initiateur correspondant approximativement à 23 m-moles  $l^{-1}$  en orthotitanate de n-butyle, les caractéristiques  $[\eta]$  et  $r_{cris}$  du polydiène formé sont pratiquement indépendantes de la quantité de catalyseur introduite. Cependant, lorsque la concentration en orthotitanate de n-butyle devient très élevée (114 m-moles  $l^{-1}$ ), la masse moléculaire moyenne du polymère a tendance à décroître légèrement. La distribution des masses moléculaires devient plus large et la proportion de gel s'accroît fortement.

Du point de vue cinétique, il ne nous a pas été possible de déterminer avec précision un ordre de réaction par rapport

---

\* Ces derniers seraient éventuellement susceptibles, aux rapports  $Al/Ti$  élevés, de favoriser des réactions de transfert (33). Celles-ci seraient responsables de la plus grande dissymétrie observée pour les pics B.



au titanate de butyle ce qui n'a rien de très étonnant si l'on considère la complexité du système initiateur qui provoque la polymérisation et en particulier l'éventualité de deux espèces différentes de centres actifs agissant chacune par son mécanisme propre. Toutefois, l'ordre de réaction semble supérieur à 1 et serait plutôt assez voisin de 2. Dans nos études ultérieures, la concentration en titanate de butyle reste fixée entre 30 et 40 m-moles.l<sup>-1</sup>, soit au voisinage immédiat du point d'inflexion de la courbe, présentée sur la figure 18.

|                                                                     |      |      |      |      |      |       |
|---------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Concentration en orthotitanate de butyle(m-moles l. <sup>-1</sup> ) | 14,3 | 22,7 | 31,2 | 43,0 | 57,2 | 114,4 |
| p %                                                                 | 3    | 7,3  | 11,6 | 16,8 | 21,1 | 35    |
| [ $\eta$ ] (ml.g <sup>-1</sup> )                                    | 284  | 420  | 490  | 575  | 545  | 485   |
| r <sub>cris</sub> t (%)                                             | 23   | 71   | 67   | 75   | 70   | 69    |

Tableau XVII - Influence de la concentration en catalyseur sur la polymérisation du trans-pentadiène-1,3

Paramètres invariants:

- température: 20°C
- durée de polymérisation : 95 minutes
- poids de monomère : 5,6 g
- volume de solvant (benzène):33 ml
- rapport Al/Ti = 5

### 3.2.3. Polymérisation de mélanges cis-trans pentadiènes-1,3.

Les autres conditions étant fixées (température = 20°C, Al/Ti = 5, durée=16 heures) nous avons polymérisé des mélanges contenant des proportions différentes de cis et trans-pentadiènes-1,3 ainsi que les deux isomères purs. Les observations faites au cours de ces essais sont contenues dans le tableau XVIII et sur la figure 19.

.../...



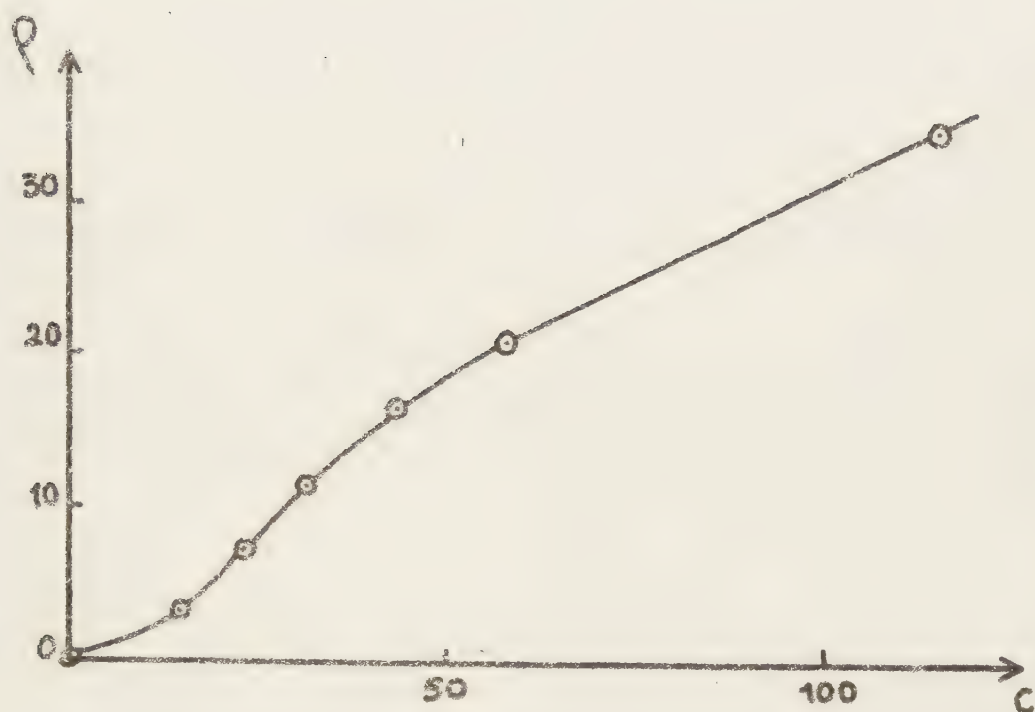
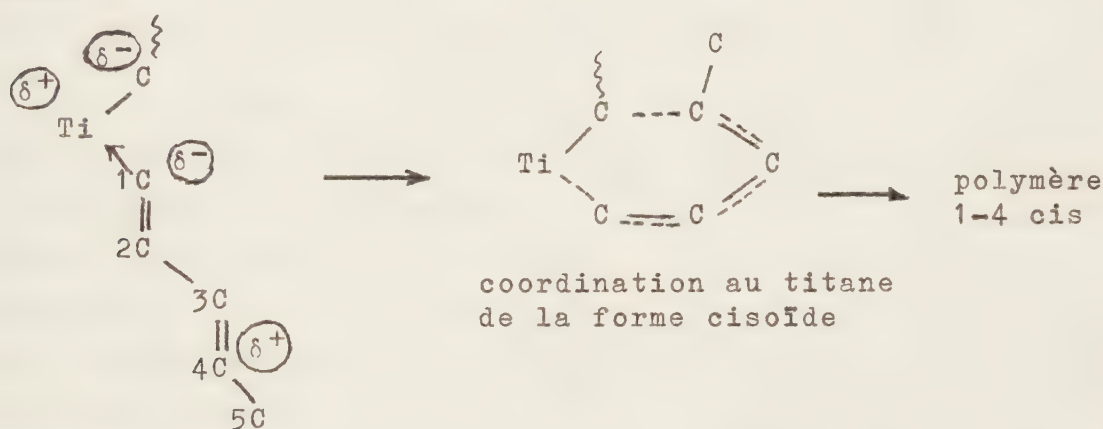


Fig. 18. Influence de la concentration en catalyseur sur le rendement  $p$  de la polymérisation du trans-pentadiène-1,3.



Il y apparaît que l'introduction de l'isomère cis ralentit la réaction, le taux de conversion obtenu variant presque linéairement entre 100 % (isomère trans pur) et 47 % (isomère cis pur). De plus, elle abaisse le poids moléculaire du polydiène formé ainsi que sa cristallinité. L'examen des distributions de masses moléculaires montre que le pic principal est de plus en plus dissymétrique, avec une trainée de plus en plus importante vers les faibles valeurs de celles-ci (fig.20 a , 20 b et 20 c). L'introduction de l'isomère cis augmente donc l'hétérogénéité du polymère.

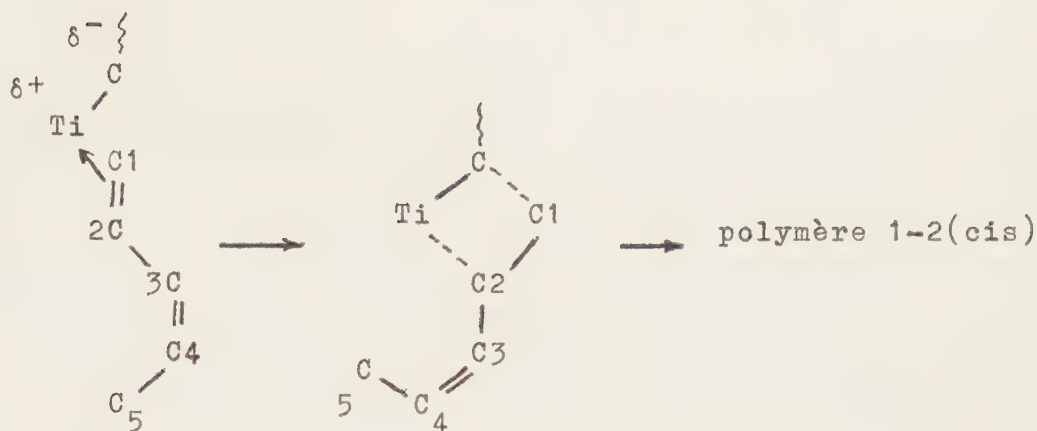
Par contre, la microstructure du polymère reste remarquablement invariante. Or si la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 en chaînes de structure 1-4 cis peut s'effectuer selon le schéma suivant:



par contre il n'en est probablement pas de même pour le cis-pentadiène-1,3 dont la conformation cisoïde est stériquement très défavorisée. Nous savons en outre que les catalyseurs solubles à base de cobalt ne peuvent polymériser que le trans-pentadiène-1,3 (<sup>35</sup>). Donc, dans notre cas, si l'isomère cis polymérise directement, on doit s'attendre à ce que l'addition des différentes unités monomères soit plutôt de type vinylique, par l'ouverture d'une seule double liaison, selon le schéma suivant:

.../...





Le taux de configurations 3-4 et 1-2, cette dernière étant obligatoirement cis (cf paragraphe II, ch I) devrait alors se trouver fortement accru aux dépens de la structure 1-4 cis. Cependant, les spectres infrarouges et RMN des différents polymères obtenus (fig. 21 a, b et c, fig. 22 a, b et c) sont sensiblement identiques et conduisent aux mêmes résultats, les taux des différents types d'enchaînement restant inchangés.

En conclusion, le remplacement d'une molécule de trans-pipérylène par son isomère cis a pour seul effet de ralentir la polymérisation et d'augmenter la proportion de chaînes courtes sans modifier notablement la structure du polymère finalement obtenu. Cette constatation suggère que la polymérisation effectuée à partir du monomère cis nécessite son isomérisation préalable, vraisemblablement au contact du catalyseur introduit. Cette hypothèse nous a conduit à consacrer une étude plus systématique à la cinétique de réaction.

### 3.3. Etude de la cinétique de polymérisation à 20°C, dans le benzène.

Nous avons effectué toutes nos observations relatives à la cinétique en fixant le rapport molaire  $Al/Ti$  à la valeur optimale 5. Le temps de vieillissement du catalyseur, avant l'introduction du monomère est suffisamment long (30 minutes environ) pour que la réaction entre les constituants, mise en évidence par une coloration brune de plus en plus foncée) puisse

.../...



| % isomère cis dans le monomère |                                              | 0    | 20      | 40  | 60   | 80   | 100    |
|--------------------------------|----------------------------------------------|------|---------|-----|------|------|--------|
| POLYMERE BRUT                  | $\rho$ %                                     | 100  | 91      | 85  | 74   | 62   | 47     |
|                                | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>                  | 510  | 490     | 470 | 440  | 420  | 385    |
|                                | $\overline{M}_n$ (osmométrie)                |      | 101000  |     |      |      | 48000  |
|                                | $r_{1-4 \text{ cis}}$ (%)                    | 68,0 | 70      |     | 68   | 67   | 68     |
|                                | $r_{(1-4+1-2)}$                              | 18,1 | 18      |     | 17,2 | 17,5 | 17     |
|                                | Analyse infrarouge $r_{\text{trans}}$ (%)    |      |         |     |      |      |        |
|                                | $r_{3-4}$ (%)                                | 13,9 | 11,5    |     | 14,8 | 15,5 | 15     |
|                                | $r_{1-4}$ (%)                                | 68   | 70,5    |     | 67,8 | 69,7 | 70,3   |
|                                | R.M.N. $r_{1-2}$ (%)                         | 25   | 22,2    |     | 21,3 | 23,2 | 24,5   |
|                                | $r_{\text{cyclisation}}$ (a)                 | 2,93 | 3,04    |     | 2,92 | 2,98 | 3,06   |
| FRACTION CRISTALLINE           | $r_{\text{crist}}$ (%)                       | 75   | 59      | 37  | 30   | 29   | 27     |
|                                | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>                  | 550  | 550     | 525 | 580  | 605  | 450    |
|                                | $\overline{M}_n$ (osmométrie)                |      | 1260000 |     |      |      | 500000 |
|                                | Analyse infrarouge $r_{1-4 \text{ cis}}$ (%) | 82   |         |     |      |      | 85     |
|                                | $r_{(1-4+1-2)}$                              |      |         |     |      |      |        |
|                                | $r_{\text{trans}}$ (%)                       | 10   |         |     |      |      | 8      |
|                                | $r_{3-4}$ (%)                                | 7,5  |         |     |      |      | 7      |
|                                | $r_{1-4}$ (%)                                | 77   |         |     |      |      | 82,6   |
|                                | R.M.N. $r_{1-2}$ (%)                         | 16,3 |         |     |      |      | 11,7   |
|                                | $r_{\text{cyclisation}}$ (a)                 | 3,04 |         |     |      |      | 2,88   |

Tableau XVIII-

(a) rapport entre les aires de pics relatifs aux protons paraffiniques et aux protons oléfiniques (3,0 sans cyclisation)

Conditions de polymérisation:

- température : 20° C
- durée : 16 heures
- monomère: 5,6 g
- volume de benzène : 33 ml
- Al/Ti : 5
- Ti(OBu)<sub>4</sub> : 41,7 m.moles l<sup>-1</sup>



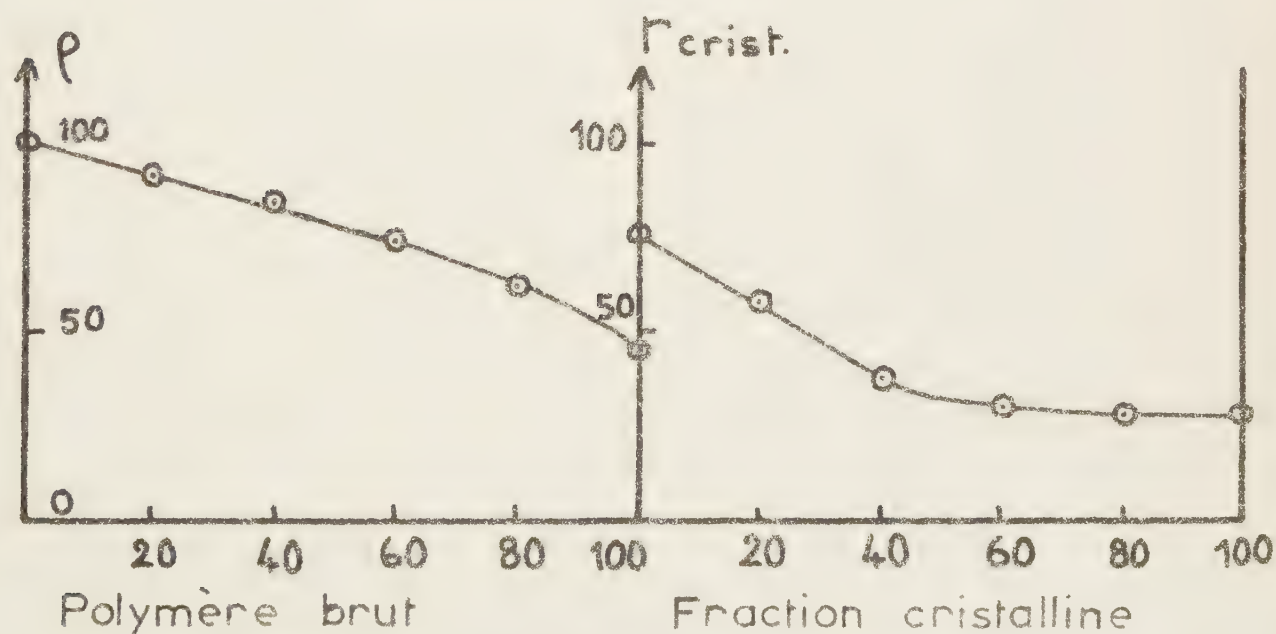
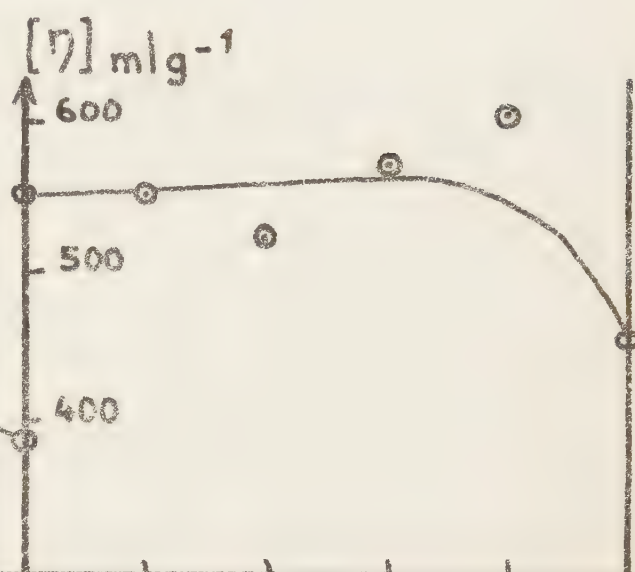
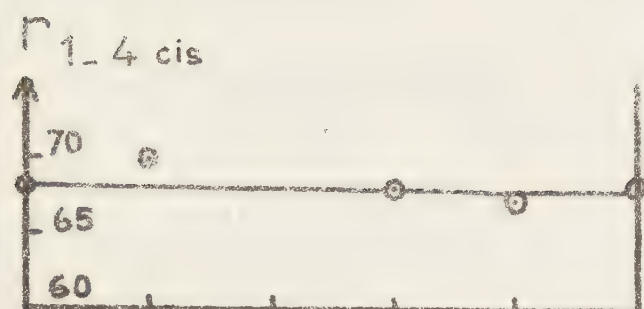


Fig. 19. Polymérisation de mélanges cis-trans-pentadiènes-1,3. (cf. légende page suivante.)



Figure 19. Polymérisation de mélange de cis et trans pentadiène-1,3

Paramètres invariants :

- T = 20°
- durée : 16 heures
- monomère : 5,6 g
- benzène : 33 ml
- Al/Ti : 5
- $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$  : 41,7 mmoles  $\text{l}^{-1}$

Les courbes représentent, en fonction de la composition du mélange générateur (% cis), l'évolution des grandeurs  $\rho$ ,  $[\eta]$  et  $r_1 - 4 \text{ cis}$  pour le polymère brut et pour sa fraction cristalline.



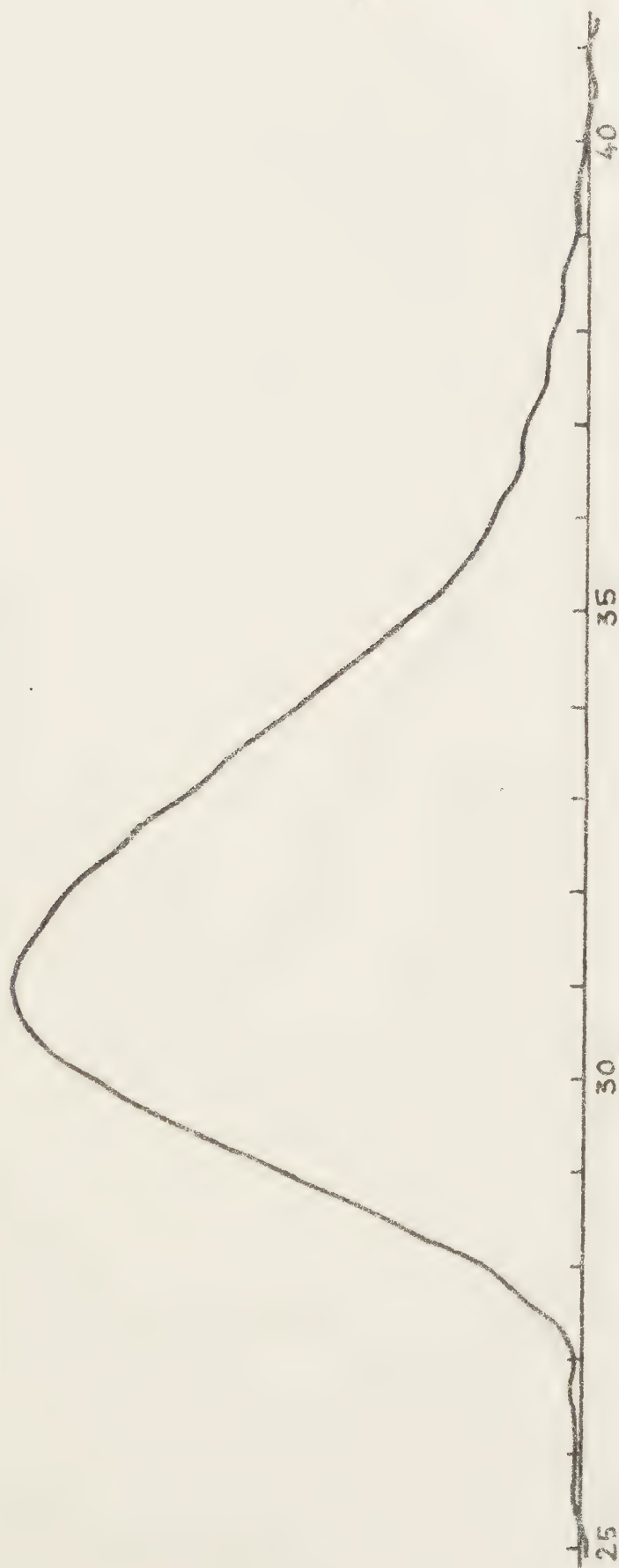


Fig. 20a. Chromatogramme sur gel perméable d'un polymère  
brut issu du monomère trans pur.



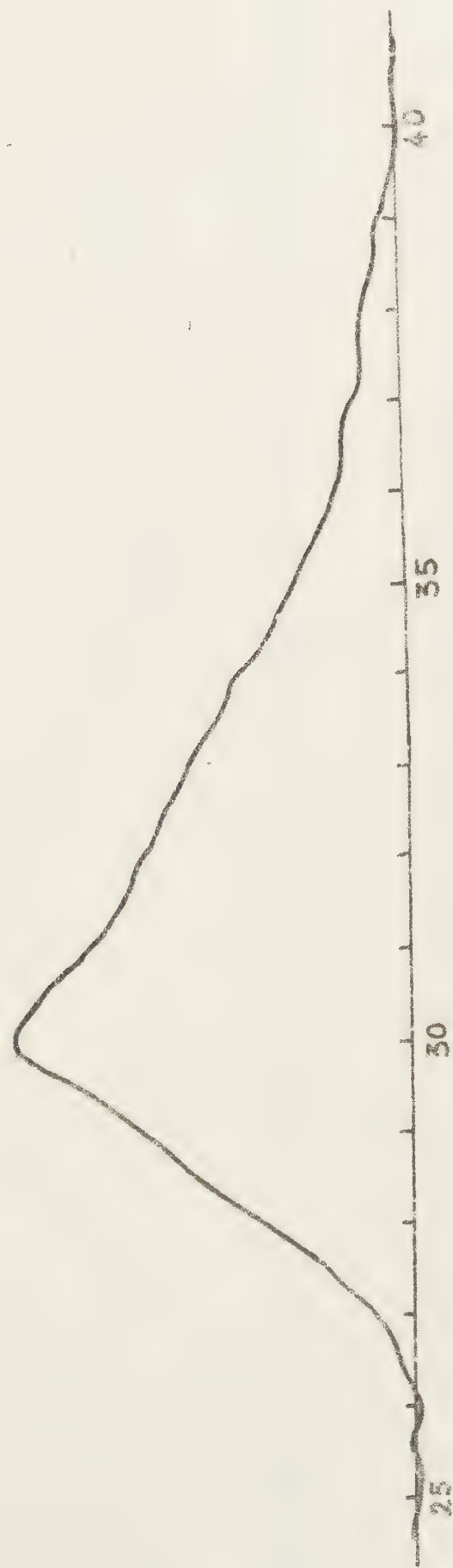


Fig. 20 b. Chromatogramme sur gel perméable d'un polymère issu d'un mélange des monomères cis et trans ( 80/20 ).



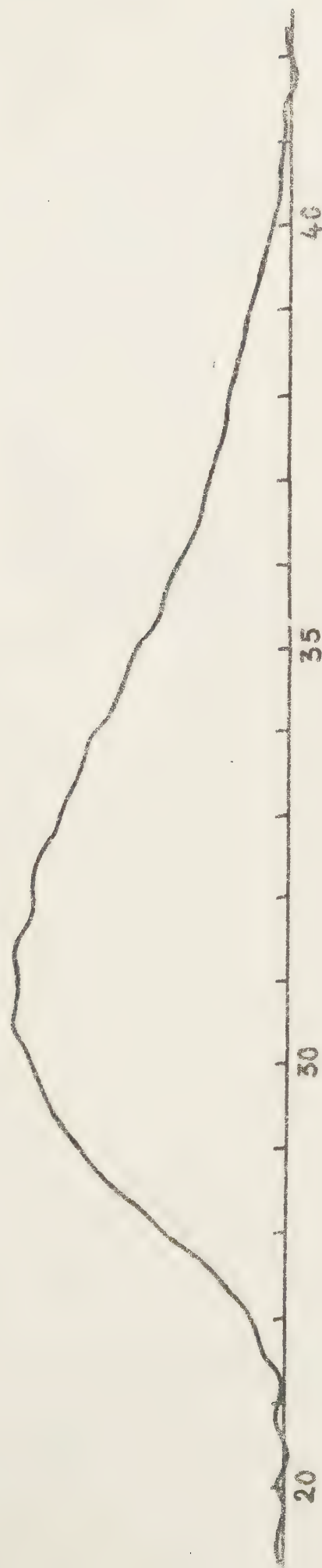


Fig.20 c. Chromatogramme sur gel perméable d'un polymère  
issu du monomère cis pur.



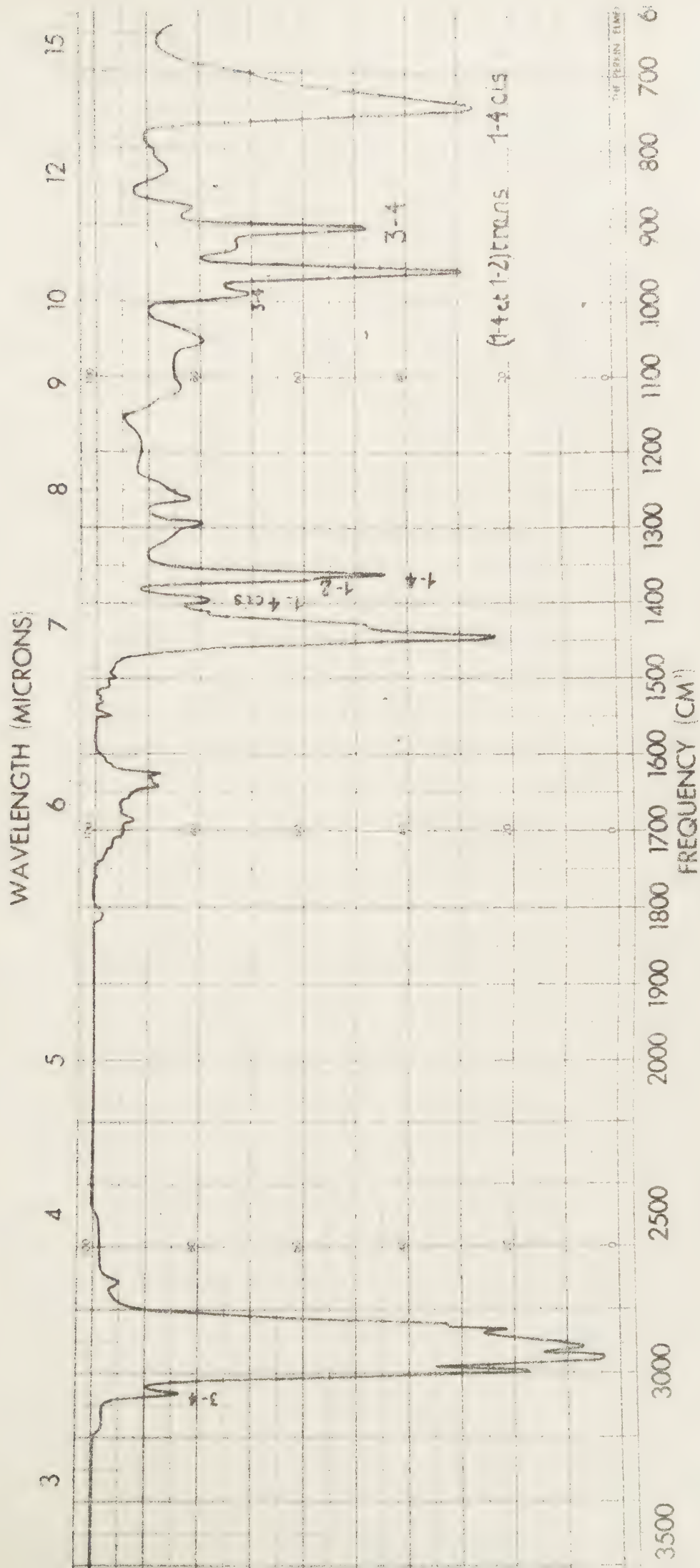


fig. 21 a  
 Spectre infrarouge d'un polymère brut  
 issu du monomère trans pur.



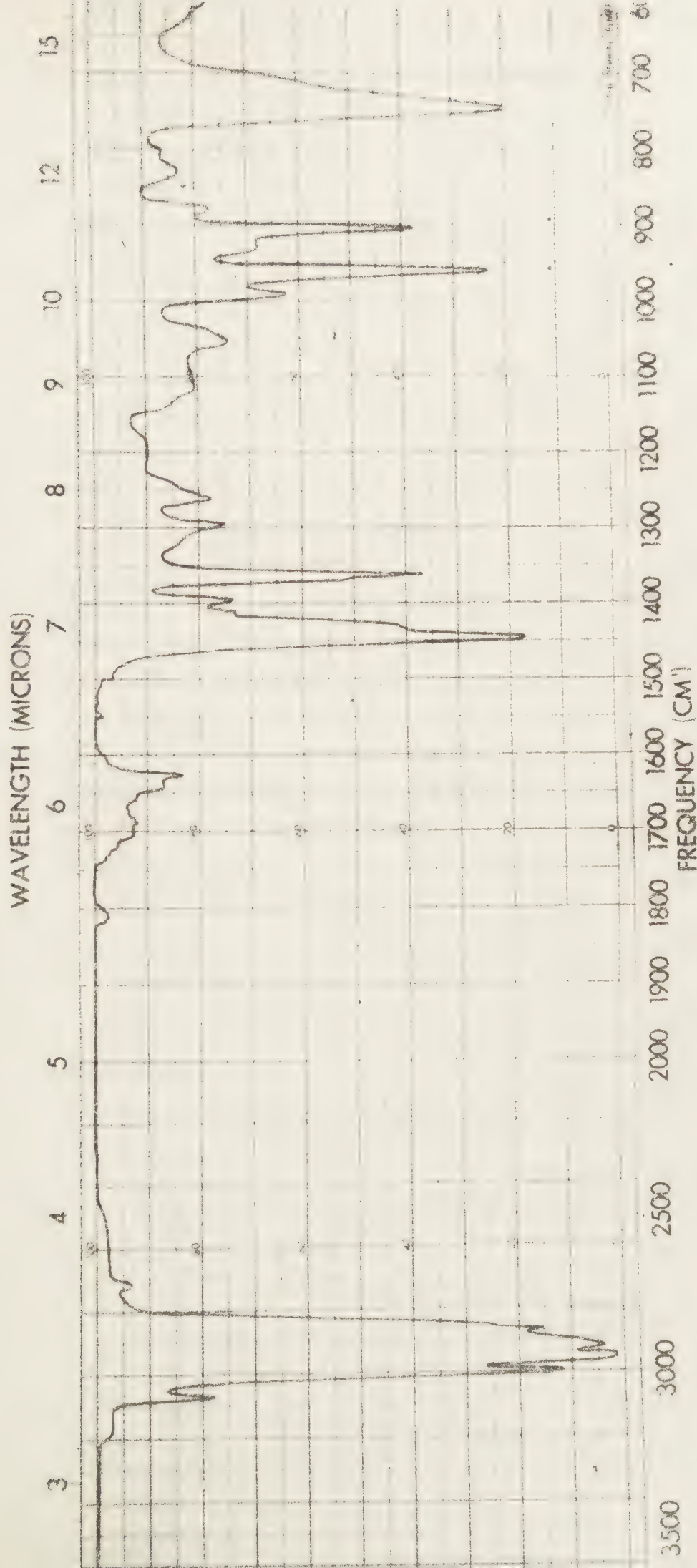


fig. 21 b  
Spectre infrarouge d'un polymère brut  
issu d'un mélange de monomères cis et  
trans (60/40)



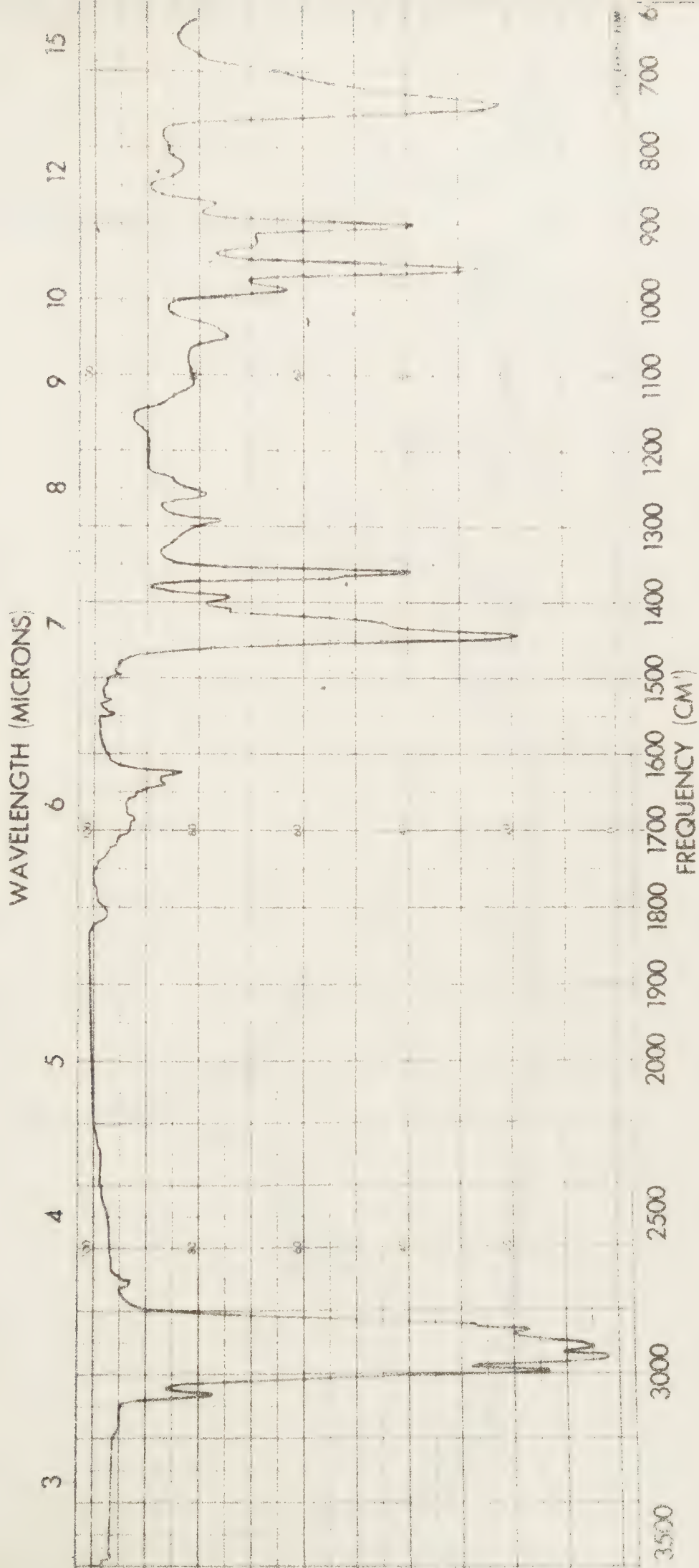


fig. 21 c  
Spectre infrarouge d'un polymère brut  
issu du ponomère cis pur



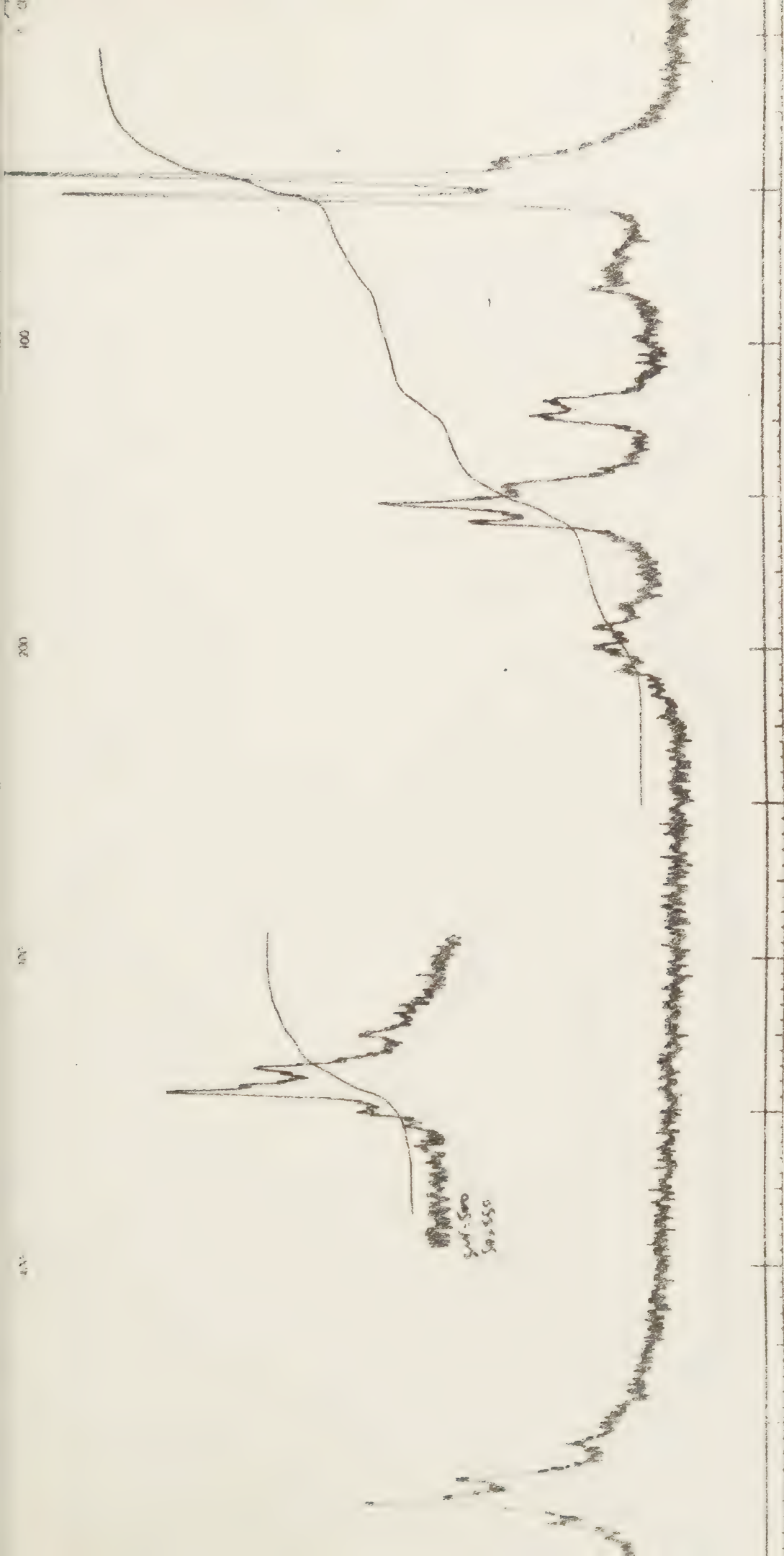


fig. 22 a  
Spectre RMN d'un polymère brut issu du  
monomère trans pur (sur Varian HA 100)



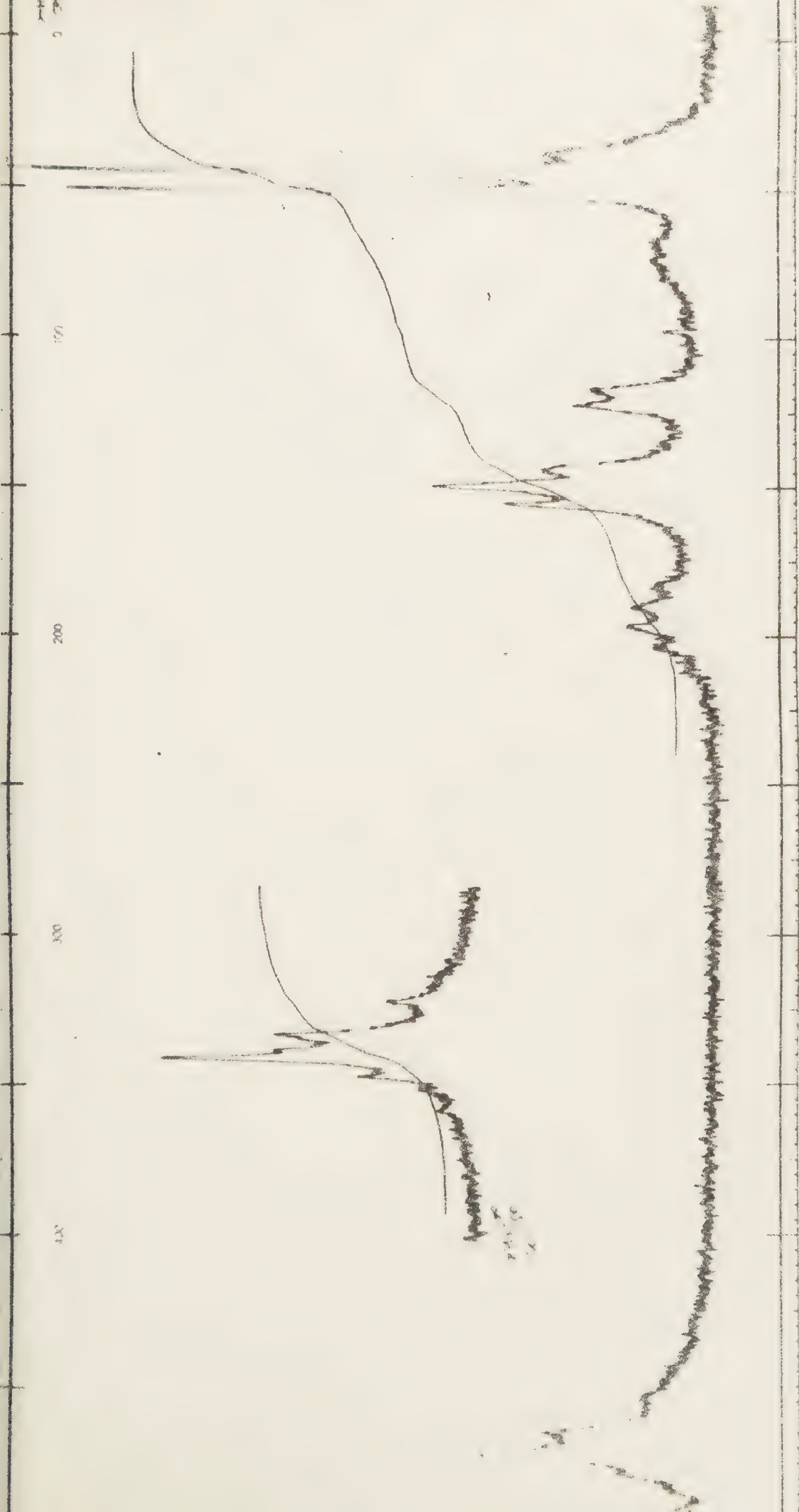


fig. 22 D

Spectre RMN d'un polymère brut issu d'un mélange de monomères cis et trans (60/40) sur Varian HA 100





fig. 22 c  
Spectre RMN d'un polymère brut issu du  
monomère cis pur, sur Varian HA 100



être considérée comme terminée lorsque la polymérisation débute. Ainsi la réaction de formation de nouveaux centres actifs ne risque pas d'interférer avec la réaction du monomère sur les centres actifs déjà formés, ce qui se traduirait par une période d'initiation plus ou moins longue.

Après une première série d'essais, conduits à 20°C, en solution dans le benzène, nous avons étudié le comportement du trans-pentadiène-1,3 en changeant seulement la nature du solvant et en opérant dans un hydrocarbure saturé comme l'heptane. Les résultats obtenus seront décrits dans le paragraphe: 3.4.(Chap.III)

Enfin, en faisant varier la température entre 0 et 20°C et en déterminant dans ce domaine les vitesses initiales de polymérisation, nous avons cherché à déterminer l'énergie d'activation de polymérisation du trans-pentadiène-1,3. Ces résultats seront exposés dans le paragraphe 3.5. (Chap.III)

Nous nous limiterons donc ici aux essais effectués dans le benzène à 20°C, en utilisant successivement comme monomère le cis et le trans-pentadiène-1,3 ainsi qu'un mélange équimoléculaire des deux isomères. Ces résultats sont représentés sur les figures 23, 24 et 25. Sur l'un de ces graphiques (fig. 24) nous avons reporté deux séries de pointés (notés  $\theta$  et  $\Delta$ ) qui correspondent en fait à deux groupes d'essais effectués dans les mêmes conditions et qui permettent donc d'apprécier la reproductibilité des mesures.

D'une façon très générale, les nouvelles données ainsi rassemblées confirment l'opinion que nous avons déjà exprimée et suivant laquelle la polymérisation du monomère trans est apparemment deux fois plus rapide que celle de l'isomère cis. Toutefois, au cours des expériences effectuées en utilisant le cis-pipérylène initialement pur (fig.23) nous avons fait une observation qui confirme l'hypothèse d'une isomérisation du monomère cis, avancée à la fin du paragraphe 3.2.3(Ch.III) En effet, en même temps que le polymère se forme, il apparaît

.../...



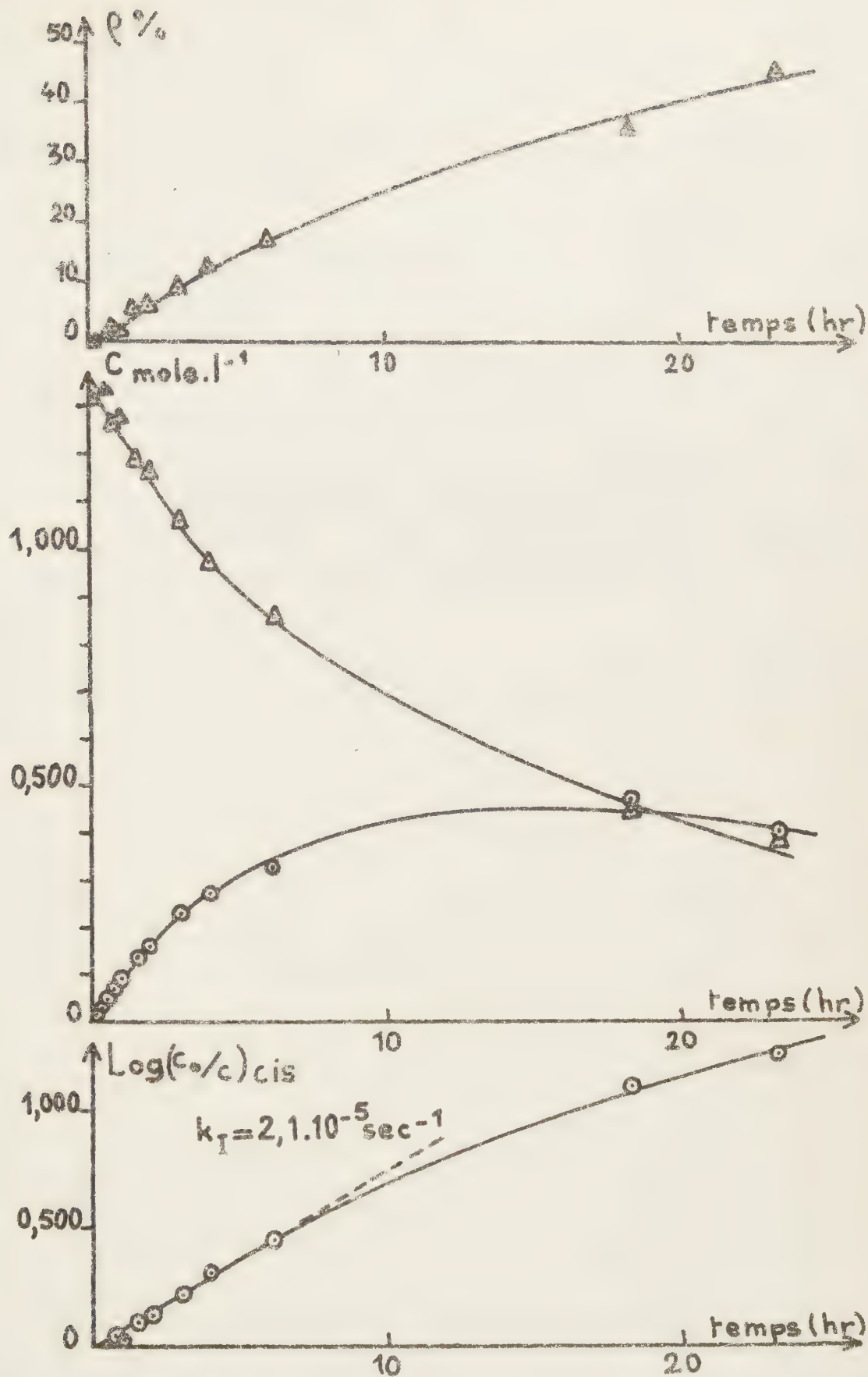


Fig. 23. Cinétique de polymérisation du cis-pentadiène-1,3 pur dans le benzene à 20°C. ( cf. légende page suivante ).



Figure 23. Cinétique de polymérisation du cis-pentadiène-1,3 pur dans le benzène à 20°.

Rapport molaire Al/Ti = 5

Ti (OnBu)<sub>4</sub> = 2,5 mmoles

Benzène = 80 ml

n-Hexane (étalon interne) = 20ml.

Les grandeurs étudiées en fonction du temps sont :

- le pourcentage  $f$  de monomère ayant polymérisé
- les concentrations respectives en isomère cis (  $\triangle$  ) et trans (  $\odot$  ) en moles par litre de solution
- le logarithme du rapport  $C_0/C$  de la concentration initiale  $C_0$  du monomère cis à sa concentration  $C$  à l'instant  $t$ .



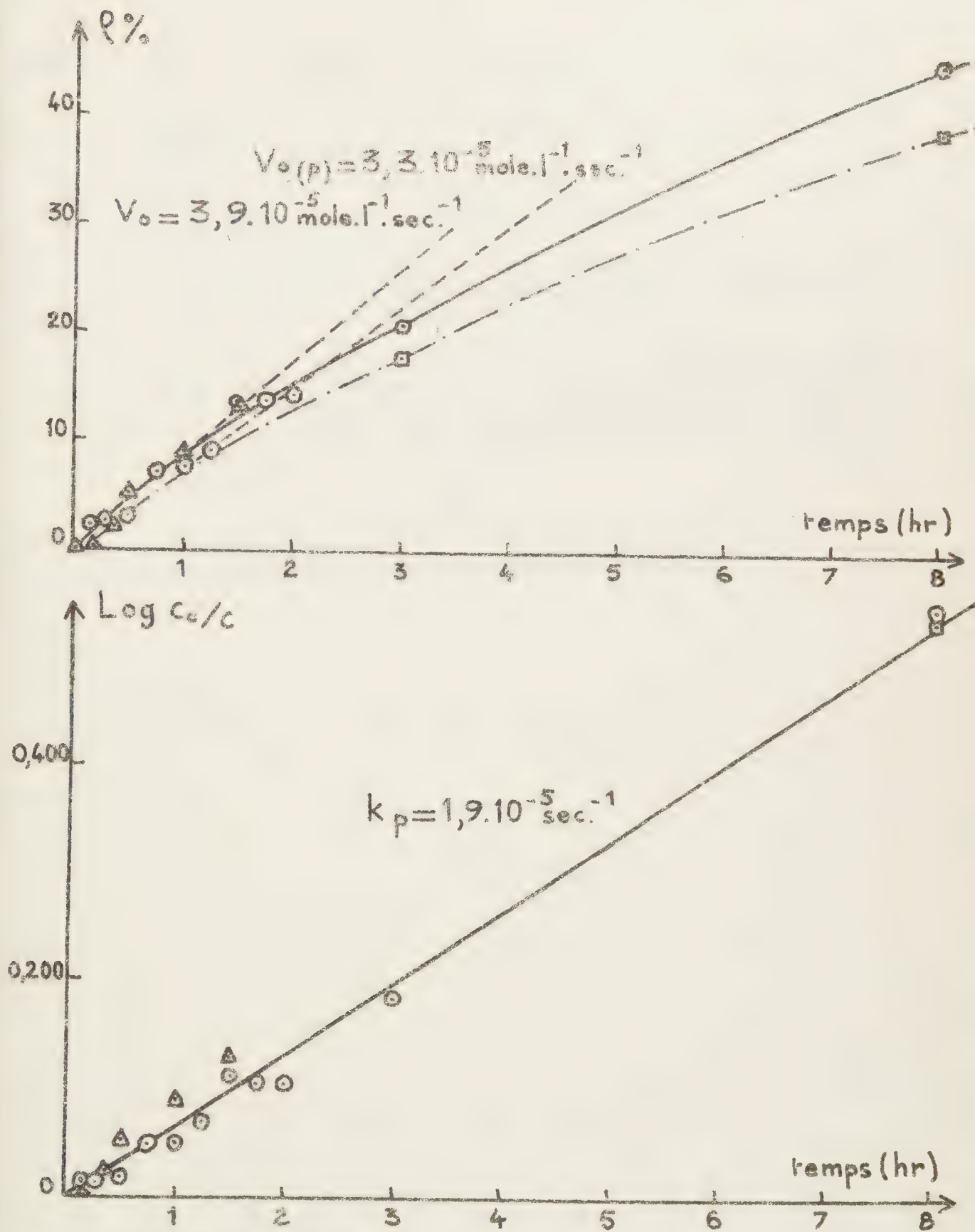


Fig. 24. Cinétique de polymérisation du trans-pentadiène-1,3 pur dans le benzène à 20°C. (cf. légende page suivante).



Figure 24. Cinétique de polymérisation du trans-pentadiène-1,3 dans le benzène à 20°.

Rapport molaire Al/Ti = 5 ; Ti (OnBu)<sub>4</sub> = 2,5 mmoles ; Benzène = 80 ml ; Hexane (étalon interne) = 20 ml.

Les grandeurs étudiées en fonction du temps sont :

- le pourcentage de monomère consommé par le double processus d'isomérisation et de polymérisation  $\odot$  et la proportion de monomère qui a disparu du seul fait de la polymérisation  $\boxdot$

Les pointés notés  $\Delta$  ont la même signification que ceux représentés  $\odot$ , mais ils correspondent à une seconde expérience effectuée dans les mêmes conditions (essai de reproductibilité). Les tangentes à l'origine des deux courbes expérimentales permettent de calculer la vitesse initiale  $V_0$  de disparition du monomère trans et sa vitesse initiale de polymérisation  $(V_0)_P$ .

- Le logarithme du rapport  $\frac{C_0}{C}$  de la concentration initiale  $C_0$  du monomère trans à sa concentration  $C$ , à l'instant  $t$ .



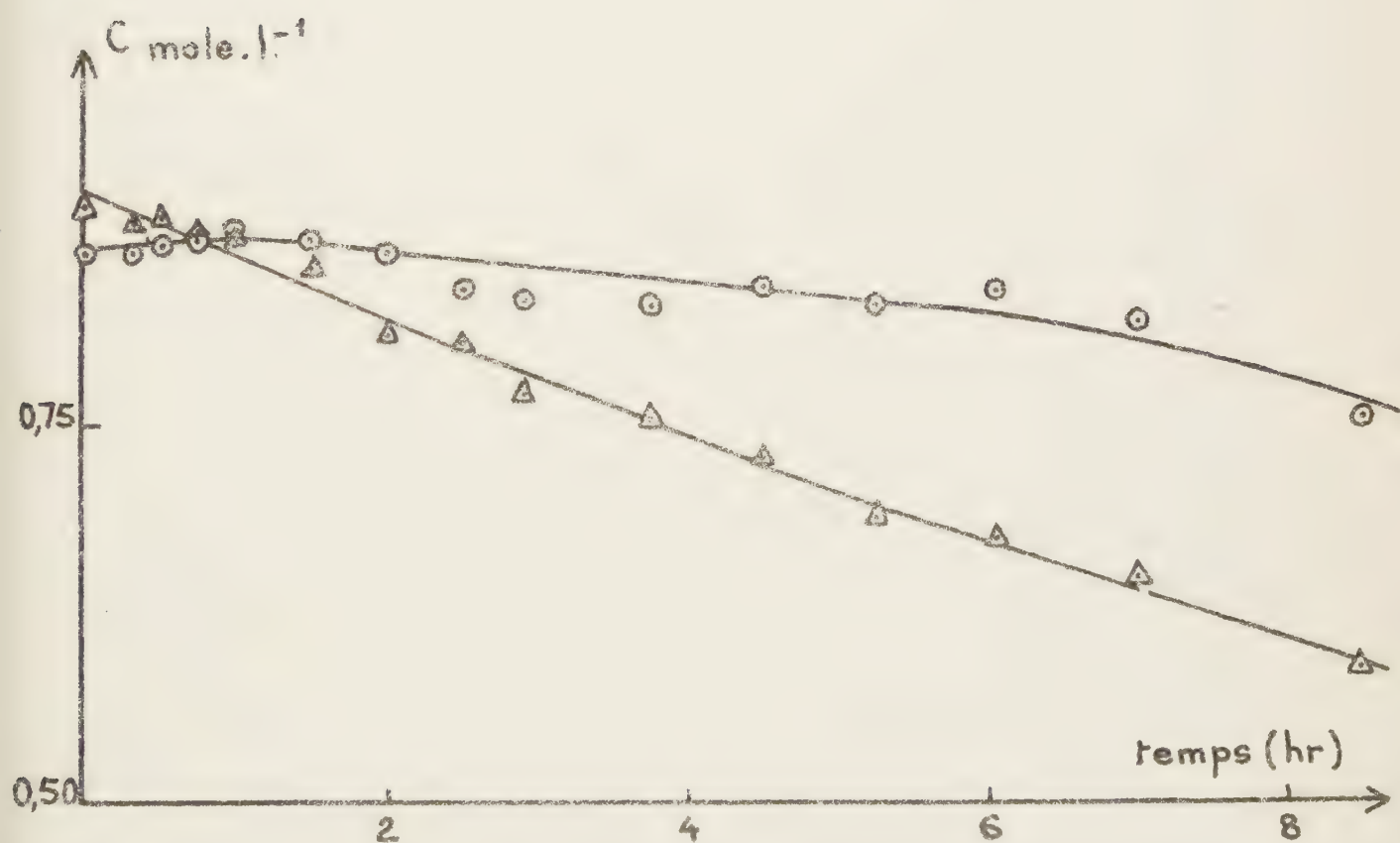
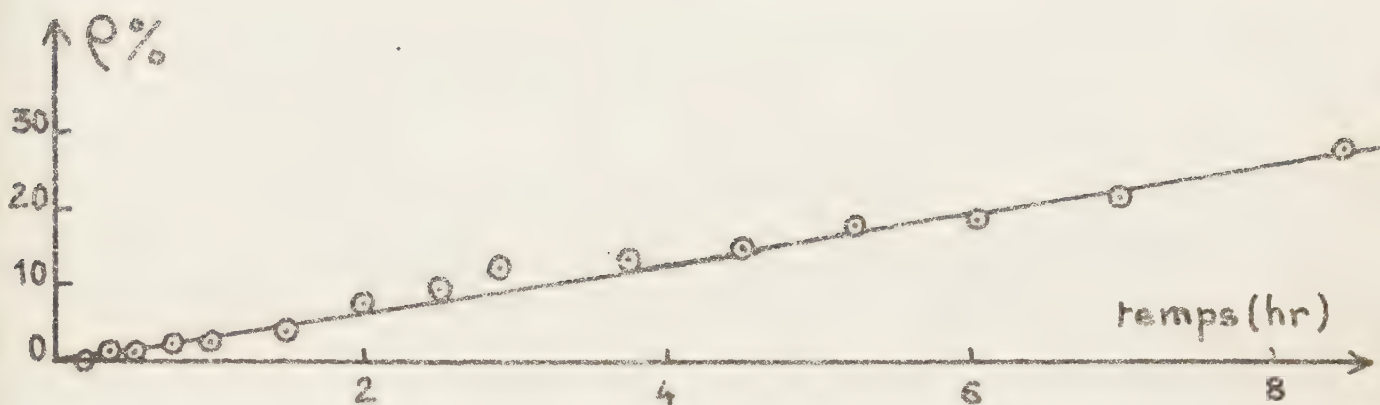


Fig. 25. Cinétique de polymérisation, dans le benzène à  $20^{\circ}\text{C}$ , d'un mélange équimoléculaire de cis- et de trans-pentadiènes-1,3 (cf. légende page suivante).



Figure 25. Cinétique de polymérisation dans le benzène à 20° , d'un mélange équimoléculaire de cis et de trans-pentadiène-1,3.

Rapport molaire Al/Ti = 5 ; Ti (OnBu)<sub>4</sub> = 2,5 mmoles ; benzène = 80 ml ;  
Hexane (étalon interne) = 20 ml.

Les grandeurs étudiées en fonction du temps sont :

- Le pourcentage  $p$  de monomère qui a polymérisé
- Les concentrations respectives des pipérylènes isomères cis<sup>Δ</sup> et trans<sup>⊙</sup> résiduels exprimés en moles par litre de solution.



rapidement, dans le milieu réactionnel, une quantité croissante d'isomère trans, laquelle devient pratiquement égale à celle de la forme cis résiduelle après un contact de 18 heures environ avec le catalyseur mixte employé comme initiateur.

A cette remarque, on peut ajouter une autre précision que l'on peut faire apparaître sur la figure 23, en dilatant l'échelle de représentation du temps. Pendant la première demi-heure de la transformation, le taux de conversion reste nul et celui-ci est encore très faible après une heure de réaction (environ 1 %). La polymérisation ne commence avec une vitesse notable que lorsque l'analyse permet de déceler une concentration appréciable d'isomère trans dans le milieu. Au contraire la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 pur débute très rapidement, la vitesse d'amorçage étant élevée par rapport à la vitesse de propagation. La période d'"ajustement" semble donc être très courte, au maximum de quelques minutes, elle n'est d'ailleurs pas visible sur nos courbes conversion-temps. Cela confirme que la réaction de formation des centres actifs est pratiquement terminée lorsque le monomère est introduit.

Cet ensemble de résultats, joint au fait que la microstructure du polydiène obtenu ne dépend pas de la nature initialement cis ou trans du monomère introduit, nous conduit à penser comme l'ont déjà suggéré G. NATTA et ses coll. (35) que la polymérisation du cis-pentadiène-1,3 est précédée par son isomérisation en forme trans.

Dans ces conditions, il est donc partiellement inexact de dire que la polymérisation du cis-pentadiène-1,3 est deux fois plus lente que celle de l'isomère trans. En réalité, l'isomère cis ne polymérise pas directement avec une vitesse notable et il est préférable de considérer que sa transformation en polydiène s'effectue en deux étapes distinctes dont la première est une isomérisation cis-trans.

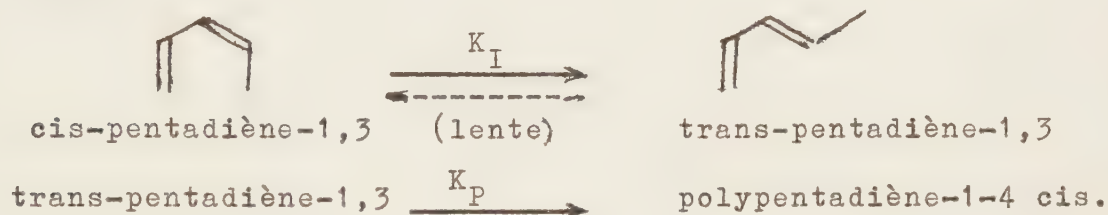
L'expérience permet en outre de préciser que ce changement de structure est réversible. En effet, quand on procède

.../...



aux mêmes essais cinétiques à partir du trans-pentadiène-1,3 initialement pur, on observe en même temps qu'une polymérisation plus rapide, la formation lente d'isomère cis et l'on doit tenir compte de ce second processus d'évolution du réactif trans si l'on se propose de déterminer, en suivant la variation de sa concentration au cours du temps (fig.24) la valeur de sa vitesse initiale de polymérisation  $V_0(p)$ . Nous pouvons préciser qu'au bout de 8 heures de réaction, la polymérisation a porté sur 39 % du monomère introduit et l'isomérisation sur 6% environ.

Nous résumerons les conclusions qui viennent d'être énoncées en proposant de représenter la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 par les deux équations réactionnelles qui correspondent à des transformations suffisamment rapides lorsqu'on se place dans les conditions qui ont été antérieurement précisées.



L'isomérisation n'est rapide que dans le  $\xrightarrow{\text{sens cis}}$  trans.

En suivant simultanément, en fonction du temps, d'une part la variation du taux de conversion  $\rho$ , et d'autre part l'évolution des concentrations des deux isomères dans le mélange résiduel des monomères non transformés, il est possible de calculer les valeurs de  $k_I$  et  $k_P$ . La première a été déterminée en suivant la consommation de l'isomère cis dans le cas de la polymérisation de celui-ci initialement pur. La seconde a été déterminée en suivant la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 initialement pur et en éliminant le phénomène d'isomérisation (par ailleurs presque négligeable) grâce à une correction appropriée.

Les phénomènes d'isomérisation et de polymérisation sont apparemment du premier ordre par rapport à l'isomère du

.../...



pipérylène mis en cause (fig.23 et 24). Les constantes de vitesse correspondantes sont:

$$k_I = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$$

$$k_P = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$$

Il est intéressant de remarquer que les deux valeurs trouvées sont très voisines, ce qui constitue l'une des particularités du système étudié. En effet, si l'on traite, dans les mêmes conditions, un mélange contenant initialement des quantités égales des deux pentadiènes isomères, on doit s'attendre à ce que la concentration du monomère actif (dérivé trans) varie très lentement au début de la polymérisation. Ceci résulte de l'examen des équations cinétiques que l'on peut écrire en négligeant la réaction lente d'isomérisation dans le sens trans  $\rightarrow$  cis. En notant respectivement  $[M_C]$ ,  $[M_T]$  et  $[P]$  les concentrations des pipérylènes cis et trans et celle du produit polymérisé, il vient en effet:

$$\frac{d[M_T]}{dt} = k_I [M_C] - k_P [M_T]$$

$$\frac{d[M_C]}{dt} = -k_I [M_C]$$

Au début de l'expérience  $[M_C]_0 = [M_T]_0$ . La première dérivée est pratiquement nulle puisque les constantes  $k_I$  et  $k_P$  sont presque égales alors que la seconde est nettement négative. La concentration en isomère trans doit donc varier très lentement par comparaison à celle du dérivé cis dont on attend la diminution rapide. L'expérience confirme très exactement cette prévision ainsi que le montrent les résultats représentés sur la fig.25. Cette invariance de la concentration en pentadiène trans a pour conséquence de rendre le taux de conversion proportionnel à la durée de la polymérisation (fig.25)

$$\frac{d[P]}{dt} = k_P [M_T] = k_P [M_T]_0 = k_P \frac{[M_0]}{2}$$

$[M]_0$  est la concentration initiale en pipérylène (cis + trans)  
.../...



$$\rho = \frac{P}{[M_0]} = 0,5 k_p t$$

Il est donc possible de calculer indirectement la valeur de  $k_p$  à partir de cette dernière équation.

Nous avons alors:

$$k_p = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1},$$

valeur qui est en excellent accord avec celle qui a été précédemment rapportée.

Par ailleurs la validité des mesures du taux de conversion par chromatographie en phase gazeuse a été vérifiée dans certains cas, d'une part en effectuant un prélèvement analysé par la suite selon cette technique, et d'autre part en arrêtant immédiatement la polymérisation, puis en précipitant le polymère dont on détermine le poids. C'est ainsi que, dans le cas de la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 initialement pur, la valeur du taux de conversion calculée directement après 8 heures de réaction était de 41 %, alors que celle établie par chromatographie en phase gazeuse, en tenant compte de l'isomérisation, était de 39 %.

En conclusion, l'initiateur mixte utilisé peut, donner lieu à trois processus différents:

- une isomérisation réversible cis-trans, mise directement en évidence par chromatographie en phase gazeuse,
- la polymérisation du monomère trans qui, comme nous l'avons vu, peut s'effectuer par l'intermédiaire de deux processus différents :
  - . une polymérisation par coordination du monomère, aboutissant à la formation de longues chaînes stéréorégulières de structure 1-4 cis.
  - . une polymérisation incontrôlée, aboutissant à la formation de petites chaînes de structure peu régulière.

Il serait particulièrement intéressant de pouvoir étudier l'influence de différents facteurs comme la température, le solvant le rapport molaire  $Al/Ti$  utilisé pour la formation du catalyseur, ainsi que l'addition de certaines impuretés. Cette étude que nous avons seulement ébauchée aurait pour but de

.../...



comparer l'évolution respective des trois processus cités précédemment. Ainsi pourrait-on sans doute obtenir des renseignements précieux sur la nature des centres actifs qui en sont responsables.

### 3.4. Influence de la température.

Le tableau XIX rassemble les résultats d'expériences effectuées dans les mêmes conditions à 0°, 10° et 20°C en utilisant le rapport molaire optimum Al/Ti voisin de 5. Sont reportés également les résultats obtenus à 0 et 20°C, lorsqu'on a utilisé un rapport Al/Ti supérieur, voisin de 11.

Nous avons également conduit des expériences de cinétique sur le trans-pentadiène-1,3 en solution dans le benzène, à 0° 10° et 20°C (rapport  $\text{Al}^1/\text{Ti} = 5$ ). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau XX.

#### 3.4.1. Effet sur le taux de conversion et détermination de l'énergie d'activation globale de la polymérisation.

Le tableau XIX met en évidence une chute rapide du rendement de la polymérisation quand on passe de 20°C à 0°C et les vitesses initiales de polymérisation ont été déterminées en tenant compte de la faible isomérisation trans  $\rightarrow$  cis. Les résultats obtenus satisfont à la relation d'ARRHENIUS (fig.26) et permettent d'évaluer l'énergie d'activation de la polymérisation.

$$E_a = 12,5 \text{ Kcal/Mole.}$$

Du fait que nous avons dû tenir compte du processus d'isomérisation dont la vitesse initiale est assez mal connue la valeur de l'énergie d'activation est peu précise ( $\pm 1,5$  Kcal/Mole).

Bien qu'il soit évidemment impossible de déterminer avec une précision suffisante l'énergie d'activation relative au processus d'isomérisation, il semble que celle-ci soit plutôt inférieure à la précédente (environ 10 Kcal/Mole).

.../...



|                                         |                                  |             |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|----------------------------------|-------------|------|------|------|------|------|
| Température de polymérisa-<br>tion (°C) |                                  | 20          | 10.  | 0    | 20   | 0    |      |
| Rapport Al/Ti                           |                                  | 5           | 5    | 5    | 11   | 11   |      |
| Polymère brut                           | Taux de conversion<br>$\rho$ (%) | 100         | 47   | 17,4 | 48   | 10,8 |      |
|                                         | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>      | 430         | 435  | 650  | 320  | 290  |      |
|                                         | Analyses<br>I.R.<br>et<br>R.M.N. | % 1-4 cis   | 65,8 | 67,3 | 70,7 | 63   | 63,4 |
|                                         |                                  | % 1-2 trans | 19,3 | 18,6 | 15,5 | 22,5 | 22,8 |
|                                         |                                  | % 3-4       | 14,9 | 14,1 | 13,8 | 14   | 13,8 |
|                                         | $r_{\text{crist.}}$ (%)          | 79          | 69,5 | 69   | 46   | 29   |      |
| Fraction<br>cristalline                 | $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>      | 435         | 530  | 710  | 540  | 590  |      |
|                                         | Analyses<br>I.R. et<br>R.M.N.    | % 1-4 cis   | 70,8 | 70,9 | 82,4 | 74,1 | 83,6 |
|                                         |                                  | % 1-2 trans | 15,9 | 17,8 | 9,0  | 15,8 | 9,5  |
|                                         |                                  | % 3-4       | 13,3 | 11,3 | 8,6  | 10,1 | 6,9  |

Tableau XIX: Influence de la température sur la polymérisation du trans-pentadiène-1,3

Paramètres invariants:

durée de polymérisation : 16 heures

poids de monomère : 5,6 g

volume de solvant (benzène): 33 ml

concentration en  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 31,2 m-moles.l<sup>-1</sup>



| Température (°C)                                                                                                    | 20            | 10             | 0    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|------|
| $V_0(P) (\text{mole.l}^{-1} \text{ sec.}^{-1}) \times 10^5$                                                         | 3,3           | 1,65           | 0,69 |
| Vitesse initiale approximative d'isomérisation trans-cis<br>( $\text{mole.l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) $\times 10^5$ | $\approx 0,6$ | $\approx 0,35$ |      |

Tableau XX : Détermination de l'énergie  
d'activation globale relative à la polymérisation  
du trans-pentadiène-1,3 en solution dans le benzène.  
(rapport molaire  $\text{Al}^1/\text{Ti} = 5$ )



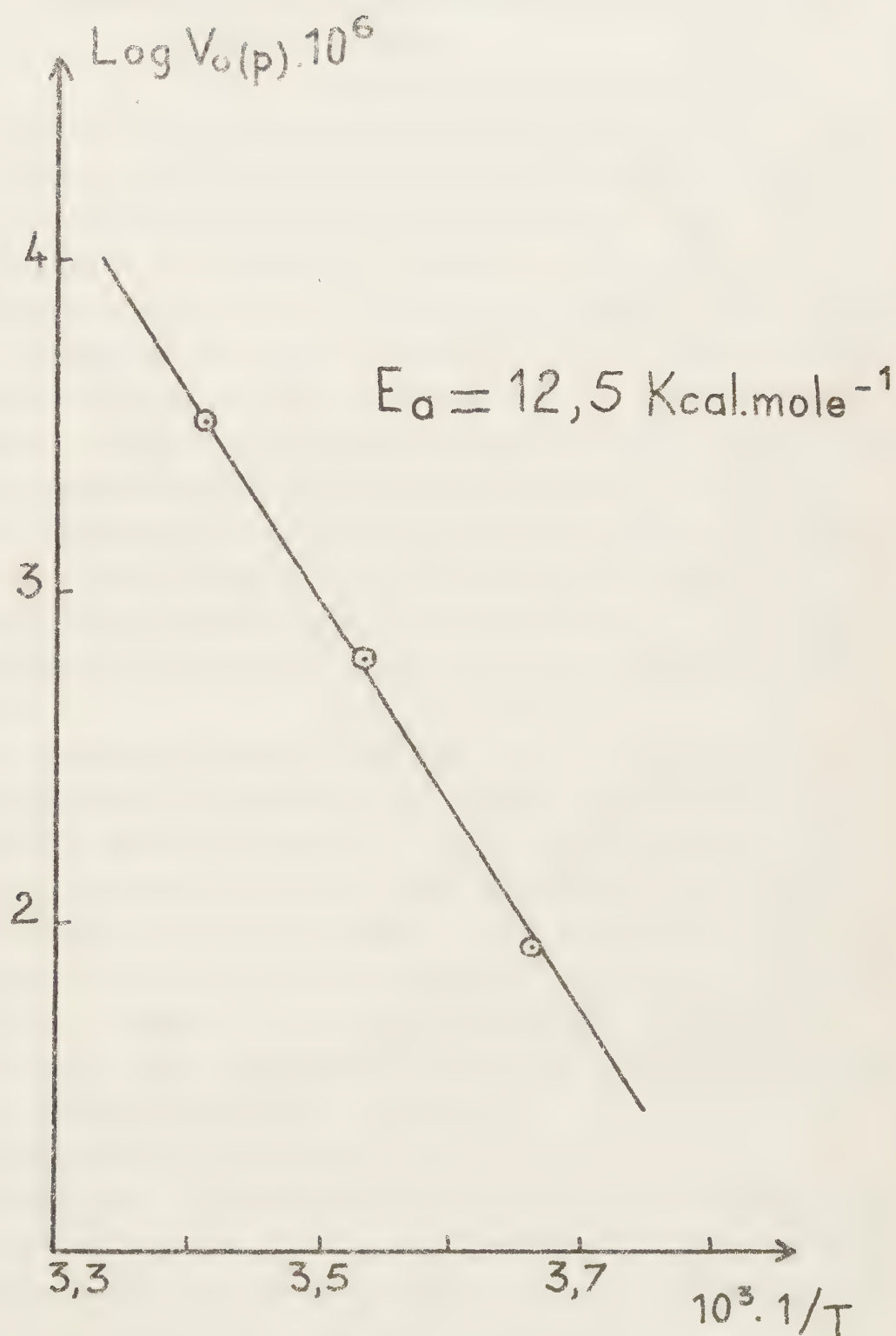


Fig. 26. Influence de la température sur la vitesse de polymérisation du trans-pentadiène-1,3.



### 3.4.2. Effet sur les masses moléculaires et les microstructures.

Pour un rapport molaire  $Al/Ti$  voisin de 5 le tableau XIX permet de constater un accroissement du poids moléculaire et de la régularité stérique relatifs au polymère brut lorsque la polymérisation est effectuée à basse température. Cependant les variations, surtout en ce qui concerne le taux de configurations 1-4 cis sont plus faibles qu'on ne pourrait s'y attendre. De plus, on constate que la fraction pondérale constituée par la partie cristalline ( $r_{crist}$ ) a tendance à décroître. Cette observation est confirmée par l'examen des courbes de distribution des masses moléculaires, selon lesquelles l'importance relative du pic correspondant aux chaînes courtes est plus grande à 0°C qu'à 20°C. En revanche, la fraction cristalline possède une masse moléculaire et une régularité stérique de plus en plus élevées lorsque la température s'abaisse.

Ces phénomènes sont encore beaucoup plus nets dans le cas où l'on utilise un rapport molaire  $Al/Ti$  voisin de 11. En effet, dans les mêmes conditions, la proportion de chaînes courtes dans le polymère brut est alors plus élevée que pour la valeur optimale 5 du rapport  $Al/Ti$ . Elle prend à 0°C une telle importance (fig.27) que non seulement le pourcentage en poids ( $r_{crist}$ ) de la fraction cristalline s'abaisse sensiblement, mais encore la masse moléculaire et la microstructure du polymère sont alors pratiquement inchangées.

En conclusion, deux effets sont à retenir.

- d'une part, la polymérisation par coordination, sur les centres actifs stéréospécifiques du catalyseur conduit à basse température à des chaînes plus longues et plus stéréorégulières.

- d'autre part, la polymérisation secondaire, caractérisée par une énergie d'activation globale plus faible que la précédente, a alors tendance à être relativement plus active.

.../...



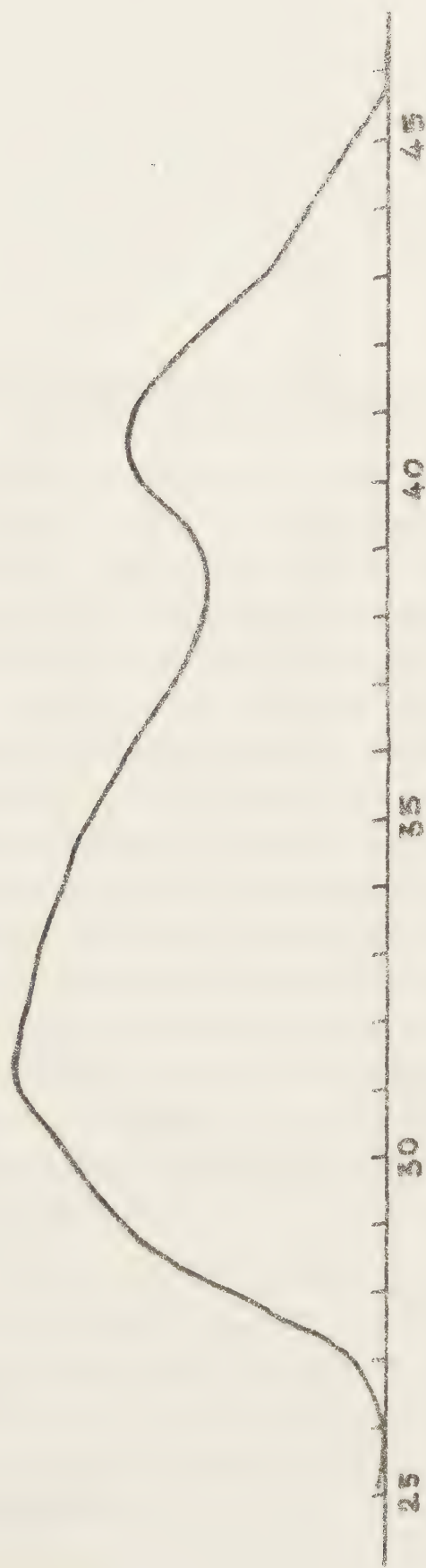


Fig. 27. Chromatogramme sur gel perméable d'un polymère  
brut préparé à 0°C.



Ces deux effets évoluent chacun en sens contraire, le deuxième étant d'autant plus important que le rapport  $Al/Ti$  s'élève au dessus de la valeur 5. En conséquence, il est préférable d'opérer à 20°C lorsque l'on cherche à obtenir, après un fractionnement intermédiaire, la plus grande quantité possible de polymère 1-4 cis.

### 3.5.- Influence du solvant, étude de la polymérisation du trans-pentadiène-1,3 en solution dans le n-heptane à 20°C.

Dans le tableau XXI sont rassemblés les résultats relatifs à deux essais de polymérisation du trans-pentadiène-1,3 en solution dans le benzène et dans l'heptane. Ces deux réactions ont été effectuées par ailleurs dans les mêmes conditions et leur cinétique a été étudiée.

Les vitesses initiales de polymérisation  $V_{0(P)}$  sont extrêmement voisines comme le sont d'ailleurs les taux de conversion déterminés après huit heures de réaction. La constante de polymérisation  $k_p$  dans l'heptane garde approximativement la même valeur que celle déterminée dans le benzène. Enfin, l'isomérisation bien que légèrement amplifiée reste comparable. Quant aux polymères bruts obtenus, leurs masses moléculaires ainsi que leurs microstructures sont également très proches. Cependant la viscosité intrinsèque et le taux de configuration 1-4 cis du polymère obtenu en solution dans l'heptane sont très légèrement inférieurs à ceux du polymère obtenu en solution dans le benzène.

Ainsi, que le solvant de polymérisation soit aliphatique saturé comme l'heptane ou aromatique comme le benzène, les résultats sont dans l'ensemble pratiquement identiques. Ainsi, l'introduction de n-hexane comme étalon interne dans nos expériences de cinétique n'avait que fort peu d'influence sur la polymérisation.



| Solvant                     | heptane | benzène |
|-----------------------------|---------|---------|
| $\rho$ (%)                  | 43      | 41      |
| $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup> | 605     | 675     |
| $r_{1-4}$ cis (%)           | 73      | 74,5    |
| $r_{1-2}$ trans (%)         | 15,5    | 15      |
| $r_{3-4}$ (%)               | 11,5    | 10,5    |

Tableau XXI: Polymérisation du trans-pentadiène-1,3  
dans deux solvants différents (heptane et benzène)

Paramètres invariants:

- température de polymérisation : 20°C
- durée de polymérisation: 8 heures
- poids de monomère (trans): 13,2 g
- volume de solvant: 80 ml
- volume de n-hexane (étalon interne): 20 ml
- rapport molaire Al/Ti = 5
- Ti(OBu)<sub>4</sub> = 2,5 m-moles.



### 3.6. Pureté du monomère.

Nous avons tenté de polymériser le trans-pentadiène-1,3 obtenu par voie chimique dont la pureté globale et la composition sont précisées dans le paragraphe 3.3 (Ch. II). Ces essais ont conduit régulièrement à la formation d'un polymère de faible masse moléculaire ( $\overline{M}_N = 5\ 000$  environ) et exempt de structure 1-4 cis. Or, l'étude précédente a montré que dans les mêmes conditions, un monomère obtenu par chromatographie en phase gazeuse donne naissance à un produit hautement polymérisé et contenant une proportion élevée de segments 1-4 cis. On peut conclure, d'après ces résultats, que certaines impuretés contenues dans le premier monomère, sont particulièrement nuisibles à la polymérisation par coordination sur le catalyseur étudié. A cet égard, la présence d'isoprène et surtout de chloroforme a retenu notre attention.

Nous avons donc effectué quelques essais de polymérisation en ajoutant délibérément au monomère habituel (pureté 99,9%) certains additifs en concentration connue. Nous ne nous sommes pas limité au cas du chloroforme, mais nous avons également étudié, dans une première série de polymérisations, l'effet de composés polaires comme le tétrachlorure de carbone ou l'éther butylique. Dans une deuxième série, nous avons examiné l'influence de composés hydrocarbonés dont nous avons décelé la présence dans les principales coupes de distillation du pipérylène "pip-I". Outre l'isoprène, ces composés sont le cyclopentène, le pentyne-1 et le cyclopentadiène. Nous nous sommes d'ailleurs placé à des concentrations voisines de celles qui avaient été calculées à partir de l'analyse chromatographique de ces coupes de distillation.

Les principaux résultats obtenus au cours de ces polymérisations sont rassemblés dans le tableau XXII. Bien que certains doivent être confirmés ultérieurement, nous pouvons d'ores et déjà dégager quelques conclusions:

.../...



| Nature de l'additif                                             | -(a)  | -(b)     | CHCl <sub>3</sub> | CHCl <sub>3</sub> | CCl <sub>4</sub> | éther butyl.         |
|-----------------------------------------------------------------|-------|----------|-------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| Concentration de l'additif(% en poids par rapport au monomère)  |       |          | 1                 | 18                | 1                | 11,5 <sup>(c)</sup>  |
| $\rho$ (%)                                                      | 52,5  | 50,0     | 2                 | 0                 | 12,1             | 24,3                 |
| $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>                                     | 700   | 700      | < 10              | -                 | 13               | 520                  |
| $r_{1-4}$ cis (%)                                               | 77,9  | 72,7     |                   |                   |                  | 69,6                 |
| $r_{1-2}$ trans (%)                                             | 12,9  | 15,6     |                   |                   |                  | 17,9                 |
| $r_{3-4}$ (%)                                                   | 9,2   | 11,7     |                   |                   |                  | 12,5                 |
| Nature de l'additif                                             | -     | isoprène | cyclo-pentène     | pentyne-1         | cyclopentad.     | CHCl <sub>3</sub>    |
| Concentration de l'additif (% en poids par rapport au monomère) |       | 0,5      | 0,3               | 0,25              | 0,3              | 0,01% <sup>(d)</sup> |
| $\rho$ %                                                        | 36    | 17       | 33                | 32                | 10               | 33                   |
| $[\eta]$ ml.g <sup>-1</sup>                                     | 520   | 183      | 500               | 495               | 181              | 515                  |
| $\overline{M}_n$ (osmométrie)                                   | 43000 |          |                   |                   |                  |                      |
| $r_{1-4}$ cis (%)                                               | 71,1  | 56,7     | 69,8              | 69,0              | 60,0             | 68,7                 |
| $r_{1-2}$ trans (%)                                             | 16,5  | 25,9     | 17,0              | 17,9              | 24,1             | 17,7                 |
| $r_{3-4}$                                                       | 12,5  | 17,4     | 13,2              | 13,1              | 15,9             | 13,7                 |

Tableau XXII: Influence des différents additifs sur la polymérisation.

(a): monomère obtenu par chromatographie préparative à partir d'un mélange brut livré par la Société ELF-UNION

(b): monomère habituel

(c): rapport molaire Al/éther = 1

(d): la précision sur cette valeur est très faible.

- Température de polymérisation: 10°C

- durée de la polymérisation: 16 heures

- monomère : 5,6 g

- benzène: 33 ml

- Al/Ti : 5

- Concentration en orthotitanate de n-butyle: 31 m-moles.l<sup>-1</sup>



1/ Les composés chlorés, comme le tétrachlorure de carbone et surtout le chloroforme sont de puissants inhibiteurs pour la polymérisation stéréospécifique du trans-pentadiène-1,3. Il est probable que ces composés agissent sur le catalyseur, essentiellement par leurs atomes de chlore. Le pouvoir d'inhibition du chloroforme, s'il peut être considéré comme relativement faible, lorsque la concentration de ce réactif est inférieure à 0,1% est toutefois total pour une concentration supérieure à 1%. Il est possible que ce composé agisse également sur le catalyseur par son atome d'hydrogène légèrement acide.

2/ La présence d'éther butylique dans le milieu réactionnel, (rapport molaire  $Al/ether = 1$ ) semble être beaucoup moins nocive. En effet, si elle abaisse de moitié environ le taux de conversion, elle n'empêche pas la formation d'un polymère de haut poids moléculaire et de structure essentiellement 1-4 cis. Cependant la viscosité intrinsèque ainsi que le taux de configurations 1-4 cis sont légèrement inférieurs à ceux des échantillons-témoins.

Par contre, la présence d'éther butylique semble réduire notablement la proportion de gel. A cet égard, l'utilisation de différents étherates d'organoaluminiques est fréquemment citée dans la polymérisation 1-4 cis de l'isoprène (<sup>85</sup>). Il serait donc intéressant de reprendre l'expérience précédente, mais avec un rapport molaire  $Al/ether$  plus élevé. On sait par ailleurs que les éthers forment des complexes donneur-accepteur avec les centres acides de LEWIS du catalyseur.

3/ Les deux dioléfinés en  $C_5$  (isoprène et cyclopentadiène) ont également un effet sensible puisqu'elles abaissent le taux de conversion et la masse moléculaire du polymère obtenu. On sait que l'isoprène, mis seul en présence du catalyseur étudié, donne naissance à un polymère dont la structure est essentiellement 3-4 (<sup>86</sup>). L'isoprène est donc susceptible de réagir lui aussi sur les centres actifs et d'influencer sensiblement la réactivité du pentadiène-1,3. Des copolymérisations isoprène-

.../...



pentadiène-1,3 pourraient être effectuées en utilisant des mélanges de composition variable en ces deux monomères. Le cyclopentadiène a un effet encore plus prononcé sur la polymérisation stéréospécifique du trans-pentadiène-1,3. On sait qu'il est également un puissant inhibiteur pour la polymérisation 1-4 cis de l'isoprène (<sup>87</sup>).

4/ Par contre, les deux autres composés hydrocarbonés (pentyne-1 et cyclopentène) ne semblent avoir qu'une influence très faible sur la polymérisation. Ce résultat n'est pas très surprenant en ce qui concerne le cyclopentène, il l'est au contraire beaucoup plus dans le cas du pentyne-1, ce dernier inhibant sérieusement la polymérisation 1-4 cis de l'isoprène(<sup>87</sup>).

En conclusion, même s'il présente une pureté globale élevée, un monomère ne pourra donner lieu à une polymérisation stéréospécifique s'il contient certaines impuretés particulièrement nuisibles. Ainsi, le trans-pipérylène obtenu par voie chimique doit-il être écarté, dans la mesure où la sulfone cyclique, isolée intermédiairement dans ce procédé, est extraite par du chloroforme.

---



## C O N C L U S I O N

Les produits commercialisés sous le nom de pipérylène et qui sont généralement obtenus par rectification d'une coupe de distillation elle-même extraite des hydrocarbures issus du steam-cracking, ne peuvent pas être polymérisés directement sans avoir été préalablement purifiés. Ce sont en effet des mélanges très complexes qui contiennent, outre les deux pentadiènes-1,3 isomères cis et trans, de l'isoprène, du cyclopentadiène, du pentyne-1, du cyclopentène et de nombreux autres constituants dont la présence peut être décelée par chromatographie en phase gazeuse.

Les méthodes chimiques qui devraient, en principe, permettre d'isoler les pentadiènes-1,3 isomères sont inadaptées lorsque l'on se propose de les polymériser ultérieurement parce qu'elles s'accompagnent généralement d'une contamination de ces réactifs par des traces de solvants doués d'un pouvoir inhibiteur élevé. C'est pourquoi nous n'avons pu disposer de pentadiènes-1,3 cis et trans de grande pureté (99,9%) qu'après avoir mis au point des colonnes de séparation par chromatographie en phase gazeuse suffisamment efficaces pour pouvoir être utilisées à l'échelle préparative.

Les monomères ainsi obtenus ont été ensuite polymérisés sous l'action d'initiateurs divers comme le dichlorure d'éthylaluminium ( $\text{EtAlCl}_2$ ) pris seul ou associé à l'acétylacétate de cobalt et au thiophène, ou comme le catalyseur mixte formé en

.../...



complexant le triéthylaluminium par l'orthotitanate de n-butyle. Ces essais rapides nous ont permis de nous rendre compte que les polydiènes ainsi préparés se distinguaient nettement les uns des autres par leurs propriétés, et nous avons pu nous assurer que l'origine de ces différences se trouvait effectivement dans la diversité des structures chimiques et stéréochimiques des échantillons examinés.

Parce que cet initiateur est soluble dans le milieu réactionnel, nous avons finalement choisi d'étudier, d'une façon plus systématique, la polymérisation des pentadiènes-1,3 en présence du système triéthylaluminium-orthotitanate de n-butyle.

Lorsqu'elle est effectuée sur l'isomère trans pur (99,9%) dissous dans le benzène, la réaction conduit à un polydiène dont une fraction importante (20 à 80% suivant les conditions opératoires) cristalline et insoluble dans la méthyléthylcétone, est caractérisée par une masse moléculaire très élevée ( $\overline{M}_n$  comprise entre 700.000 et 1.500.000) et est formée en majorité (70 à 85 %) par des enchaînements 1-4 cis. Le reste du polymère, qui peut être extrait par la cétone en question et dont il est possible d'apprécier très rapidement l'importance dans un échantillon brut en soumettant celui-ci à un fractionnement par chromatographie sur gel perméable, ne rassemble que des molécules de petite taille ( $\overline{M}_n$  voisine de 5 000) et résulte d'une réaction de polyaddition secondaire moins régulière au cours de laquelle apparaissent, avec des fréquences élevées, des jonctions 1-2 et 3-4.

Nous avons cherché à trouver les conditions les plus favorables à la formation sélective d'un enchaînement régulièrement 1-4 cis. Dans ce but, nous avons étudié l'influence des facteurs qui nous semblaient à priori les plus importants comme le rapport molaire Al/Ti, la concentration en catalyseur, la température et la nature du solvant. Nos expériences ont montré que la première de ces variables (Al/Ti) est la plus déterminante et que le taux de conversion ainsi que la teneur en partie cristalline passent simultanément par un maximum lorsque le rapport Al/Ti est voisin

.../...



de 5. La concentration de l'initiateur influe peu pourvu qu'elle excède 25 m-moles  $l^{-1}$  en orthotitanate. En ce qui concerne la température, on peut dire que l'on régularise la polymérisation en opérant à froid, mais le taux de conversion diminue rapidement et il est préférable de ne pas descendre en dessous de 20°C lorsque l'on cherche à isoler, après un fractionnement intermédiaire, la plus grande quantité possible de polydiène-1,4 cis. Ce comportement tient à la diminution rapide de la constante de vitesse de polymérisation lorsque la température s'abaisse. Cette variation obéit à une loi d'Arrhénius et une étude plus approfondie de la cinétique de cette réaction nous a permis d'évaluer l'énergie d'activation correspondante à 12,5 Kcal.Mole $^{-1}$ . Précisons enfin que les polymérisations effectuées en solution dans l'heptane n'ont pas conduit à des résultats très différents de ceux obtenus en opérant dans le benzène.

Nous nous sommes également préoccupé de savoir si l'introduction de pentadiène-1,3 cis dans le monomère trans pouvait modifier notablement le comportement de ce dernier. L'expérience a montré qu'il en résultait seulement un ralentissement de la polymérisation et nous avons eu la surprise de constater que cette substitution du pipérylène cis au pipérylène trans ne s'accompagnait, dans le cas examiné, d'aucune modification importante de la microstructure du polydiène finalement obtenu. Cette observation nous a conduit à entreprendre une étude plus approfondie de la cinétique de la réaction. Nous avons suivi, par chromatographie en phase gazeuse, l'évolution des concentrations des deux isomères au cours de la transformation. Les résultats obtenus s'interprètent bien en considérant que le diène cis ne polymérise pas directement en présence de l'initiateur utilisé, mais qu'il subit, à son contact, une isomérisation préalable en dérivé trans. Les données expérimentales que nous avons rassemblées au cours de ces essais nous ont permis de calculer les constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_P$  figurant dans les équations cinétiques qui

.../...



décrivent les deux réactions du premier ordre: l'isomérisation et la polymérisation.



$$\frac{d[M_C]}{dt} = -k_I [M_C]$$



$$\frac{d[P]}{dt} = k_P [M_T]$$

où  $M_C$ ,  $M_T$  représentent respectivement les monomère cis et trans et P le polydiène en formation. Les deux valeurs trouvées à 20°C sont très voisines ( $k_I = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$  et  $k_P = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$ ) et c'est là un résultat qui peut expliquer certains comportements particuliers du système étudié.

Sur le plan pratique, il nous semble utile de savoir que le catalyseur employé permet d'utiliser indifféremment le pentadiène-1,3 trans ou un mélange d'isomères cis et trans. Nos résultats montrent en effet non seulement qu'il serait, dans ce cas, inutile de séparer parfaitement les deux réactifs, mais encore que l'on pourrait contrôler la vitesse globale de la polymérisation en ajustant convenablement la concentration initiale du mélange des deux isomères.

Ces conclusions conduisent inévitablement à s'interroger sur l'origine de l'impossibilité où l'on se trouve d'obtenir un polydiène de structure régulière et de haut poids moléculaire à partir d'un pipérylène brut ou à partir de l'un des pentadiènes-1,3 purs isolés par un procédé chimique. Nous avons pu en trouver la cause en étudiant systématiquement les modifications de comportement observées lorsque l'on introduit, de façon contrôlée, des impuretés connues dans du pentadiène-1,3 trans.

.../...



Nous avons en effet constaté d'importantes perturbations consécutives à l'addition de faibles quantités de cyclopentadiène (0,3%) et d'isoprène (0,5%) lesquels devraient donc être soigneusement éliminés avant toute tentative de polymérisation d'un produit industriel. Dans le cas des réactifs obtenus à la suite d'un traitement chimique, nous avons principalement reconnu le fort effet inhibiteur qu'exercent les traces de solvants chlorés qui se trouvent introduites lors de l'extraction, par le chloroforme, de la sulfone cyclique que l'on forme intermédiairement pour isoler l'isomère trans.

Signalons également, après les très nombreuses expériences que nous avons faites sur le polypentadiène cis-1,4, que nous avons constaté que ses solutions étaient relativement stables et que la viscosité intrinsèque de ce polymère n'évoluait pas de façon appréciable pendant plusieurs mois lorsque l'on prenait la précaution de le protéger en introduisant dans les mélanges une petite quantité d'antioxydant. C'est là, pour un polydiène, une particularité qui nous semble intéressante car elle laisse bien augurer du comportement d'un tel matériau placé en contact prolongé avec l'atmosphère. Nous préciserons en outre que, dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons pas observé la formation de quantités importantes de microgel insoluble.

Enfin, nous tirerons de l'ensemble des mesures de poids moléculaires effectuées sur les échantillons cristallins de polypipérylène cis-1,4, une expression liant la viscosité intrinsèque mesurée, à 25°C, dans le benzène et exprimée en  $\text{ml.g}^{-1}$  à la masse moléculaire moyenne en nombre déterminée par osmométrie à la même température et dans le même solvant.

$$[\eta] = 7,25 \cdot 10^{-2} M_n^{0,65}$$


---



B I B L I O G R A P H I E

- (<sup>1</sup>) H.S.MAKOWSKI - Diene polymerization, Chemicals Research Division, Esso Res. and Eng. Co, LINDEN, N.J.
- (<sup>2</sup>) A.D.KETLEY, The stereochemistry of macromolecules (Vol.11)- Marcel DEKKER Inc. New-York (1967)
- (<sup>3</sup>) R.L.FRANCK, R.D. EMMICK, R.S. JOHNSON,  
J. Amer. Chem. Soc. 69, 2313, (1947)
- (<sup>4</sup>) P. COSSEE, The stereochemistry of macromolecules (vol.1)  
Marcel DEKKER Inc. New-York (1967)
- (<sup>5</sup>) J.P.KENNEDY, A.W. LANGER, Fortschr. Hochpolymer. Forsch. 3, 508  
(1964).
- (<sup>6</sup>) M. FARINA, G. AUDISIO, G. NATTA, J. Amer. Chem. Soc. 89(19), 5071, (1967).
- (<sup>7</sup>) G. NATTA, I. PASQUON et A. ZAMBELLI, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1488, (1962).
- (<sup>8</sup>) G. BIER, G. MESSWARB, E. NOLKEN, M. LEDERER, W. EICHHORN et K. HOFFMAN  
Angew. Chem. 74, 977, (1962).
- (<sup>9</sup>) I. YAMASHITA, J. FURUKAWA, T. SAEGUSA, A. KAWASAKI,  
Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 239, (1962).
- (<sup>10</sup>) C.H. BAMFORD, C.A. FINCH, Proc. Chem. Soc. 110, (1962).
- (<sup>11</sup>) C.H. BAMFORD, M.S. BLACKIE, C.A. FINCH, Chem. Ind. London, 1763, (1962).
- (<sup>12</sup>) Montecatini, Ital. 620.039 (1961).
- (<sup>13</sup>) D. CUZIN, Thèse, Paris (1968).
- (<sup>14</sup>) R.S. STEARNS et L. FOREMAN, J. Polym. Sci. 41, 381, (1959).
- (<sup>15</sup>) I. KUNTZ, A. GERBER, J. Polymer Sci. 42, 299, (1960).
- (<sup>16</sup>) G. FRIEDMANN, Thèse, Strasbourg (1967).
- (<sup>17</sup>) I.A. LIVSHITS, T.T. DENISOVA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 179(1),  
98, 1968).

.../...



- (<sup>18</sup>) I.A.AFANAS'EV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 168(1), 95, (1960) .
- (<sup>19</sup>) G.NATTA, L.PORRI, M.C.GALLAZZI, Atti Acad. Naz. Lincei , Ser. VIII, 36(6), 752, (1964).
- (<sup>20</sup>) J.BOUR Jr., Polymer Preprints 6 , 890, (1965).
- (<sup>21</sup>) E.J.ARLMAN, P.COSSEE, J.Catalysis 3 , 99, (1964).
- (<sup>22</sup>) L.A.M.RODRIGUEZ, H.M.VAN LOOY, J.Polymer Sci.4A, 1971, (1966).
- (<sup>23</sup>) F.DANUSSO, Chim.e Ind.(Milan), 44, 611, (1962).
- (<sup>24</sup>) H.J.SINN, H.WINTER, W.VON TIRPITZ, Makromol.Chem. 48, 59, (1961).
- (<sup>25</sup>) C.W.CHILDERS, J.Amer.Chem.Soc. 85, 229, (1963).
- (<sup>26</sup>) W.COOPER, D.E.EAVES, G.VAUGHAN, Makromol.Chem. 67, 229, (1963).
- (<sup>27</sup>) G.NATTA, L.PORRI, A.CARBONARO, Rend.Acad.Naz.Lincei, 29, 491, (1960).
- (<sup>28</sup>) L.S.BRESLER, I.Ya.PODDUBNYI, V.N.SOKOLOV, J.Polymer Sci. C16(8), 4337, (1969).
- (<sup>29</sup>) B.A.DOLGOPLOSK, Conf.Principale, Symposium I.U.P.A.C., Budapest (1969).
- (<sup>30</sup>) G.NATTA, L.PORRI, P.CORRADINI, G.ZANINI, F.CIAMPELLI, J.Polymer Sci. 51, 463, (1961).
- (<sup>31</sup>) Montecatini, Belg.628.238 , (1963).
- (<sup>32</sup>) G.NATTA, L.PORRI, S.VALENTI, Makromol.Chem. 67, 225, (1963).
- (<sup>33</sup>) G.NATTA, L.PORRI, A.CARBONARO, G.STOPPA, Makromol.Chem. 77, 114, (1964).
- (<sup>34</sup>) G.NATTA, L.PORRI, Amer.Chem.Soc.(Chicago Meeting, Sept.1964), Polymer Preprints 5(2), 1163, (1964).
- (<sup>35</sup>) G.NATTA, L.PORRI, Advances in Chem.Series, 52, 24, (1966).
- (<sup>36</sup>) A.DE CORATO, G.NATTA, Eur.Polymer J. 5 , 1, (1969).
- (<sup>37</sup>) O.F.SOLOMON, Communication privée.
- (<sup>38</sup>) G.NATTA, L.PORRI, G.SOVARZI, Eur.Polymer J. 1 , 81, (1965).



- (39) L.PORRI, A.DI CORATO, G.NATTA, J.Polymer Sci.B5, 321, (1965).
- (40) G.NATTA, L.PORRI, A.CARBONARO, F.CIAMPELLI, G.ALLEGRA, Makromol. Chem.51, 229, (1962).
- (41) Montecatini, U.S. 3.301.839, (1967).
- (42) L.S.BRESLER et coll., Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R. 155(5), 1101, (1964).
- (43) A.N.YAKUBCHIK, V.R.SMIRNOVA, Journ.Prikl.Him.35(1), 156, (1962).
- (44) A.N.YAKUBCHIK, V.R.SMIRNOVA, Journ.Prikl.Him.35(1), 159, (1962).
- (45) B.I.MIKHANT'EV, G.V.SHATALOV, Vysokomol.Soedin.2, 36, (1963).
- (46) B.I.MIKHANT'EV, G.V.SHATALOV, Vysokomol.Soedin.3, 83, (1964).
- (47) Esso Research and Engineering Co, U.S. 2.999.087, (1961).
- (48) Firestone Tire and Rubber Co, U.S. 3.205.214, (1965).
- (49) B.I.MIKHANT'EV, G.V.SHATALOV, Vysokomol.Soedin 4, 66, (1966).
- (50) B.I.MIKHANT'EV, G.V.SHATALOV, Vysokomol.Soedin 4, 70, (1966).
- (51) B.I.MIKHANT'EV, G.V.SHATALOV, Izv.Vyshsh.Ucheb.Zaved.Khim.Khim. Tekhnol.11 (10), 1174, (1968).
- (52) I.D.AFANAS'EV, I.A.LIVSHITS, G.N.PETROV, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R. 168, 95, (1966).
- (53) I.A.LIVSHITS, I.D.AFANAS'EV, E.R.GERSHTEIN, Kauch.Rezina, 28(2) 4, (1969).
- (54) F.SCHUE, Bull.Soc.Chim.Fr.4, 980, (1965).
- (55) F.SCHUE, Bull.Soc.Chim.Fr.4, 982, (1965).
- (56) G.FRIEDMANN, F.SCHUE, M.BRINI, A.DELUZARCHE et A.MAILLARD. Bull.Soc.Chim.Fr.5, 1343, (1965).
- (57) G.FRIEDMANN, M.BRINI, A.DELUZARCHE, A.MAILLARD, Bull.Soc.Chim. Fr.12, 3636, (1965).
- (58) G.FRIEDMANN, M.BRINI, Bull.Soc.Chim.Fr.4, 1420, (1967).
- (59) G.BRIEDMANN, Bull.Soc.Chim.Fr.6, 1929, (1966).
- (60) P.MALEKI, Thèse, Strasbourg, (1969).



- (<sup>61</sup>) T.M.AKHMEDLI, A.I.PEREL'MAN, Vysokomol. Soedin 8(1), 61, (1966).
- (<sup>62</sup>) Montecatini, Ital. 679.828.
- (<sup>63</sup>) L.KH.FREIDLIN, V.Z.SHARF, M.A.ABIDOV, Neftekhimiya 2, 291, (1962).
- (<sup>64</sup>) G.JENNER, J.P.DOLE-ROBBE, F.SCHUE, Bull. Soc. Chim. Fr. 2, 388, (1965).
- (<sup>65</sup>) R.KIEFFER, J.C.MAIRE, A.DELUZARCHE, A.MAILLARD, J. Polymer Sci. C 16 (5), 2829, (1967).
- (<sup>66</sup>) D.CRAIG, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1006, (1943).
- (<sup>67</sup>) D.E.JORDON, Analytical Chem. 40(14), 2150, (1968).
- (<sup>68</sup>) H.METZGER et E.MÜLLER, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, I(2), 338, (1959).
- (<sup>69</sup>) G.GAVORET et M.MAGAT, J. Chim. Phys. 46, 355, (1949).
- (<sup>70</sup>) J.GUILLOT et A.GUYOT, C.R.Acad.Sci.Paris, Série C, 266, 1209, (1968).
- (<sup>71</sup>) A.GUYOT, J.VIALLE, T.LE DOAN, PHAM-Q JANG-THO, J. Polymer Sci. C 16(8), 4289, (1969).
- (<sup>72</sup>) P.ROCANIERE, Thèse, Lyon, (1968).
- (<sup>73</sup>) M.L.HUGGINS, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2716, (1942).
- (<sup>74</sup>) L.UBBELOHDE, Indust. Eng. Chem. (Anal.) 9, 85, (1937).
- (<sup>75</sup>) H.MARK, Der Feste Körper, Leipzig, (1938).
- (<sup>76</sup>) R.HOUWINK, J. Prakt. Chem. 157, 15, (1940).
- (<sup>77</sup>) P.J.FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, N.Y. (1953).
- (<sup>78</sup>) H.T.HOOKWAY, Techniques of Polymer Characterization, Butterworths, Londres, (1959).
- (<sup>79</sup>) R.E.STEELE, W.E.WALKER, D.E.BURGE, H.C.EHRMANTRAUT, Pittsburgh Conference on Analyt. Chem. and Appl. Spectroscopy, (1963).
- (<sup>80</sup>) B.H.ZIMM, J. Chem. Phys. 16, 1091, (1948).
- (<sup>81</sup>) L.W.GAMBLE, L.WESTERMAN, E.A.KNIPP, Communication privée.



- (<sup>82</sup>) F.CIAMPELLI, M.P.LACHI, M.TACCHI-VENTURI, L.PORRI, Europ.Polymer J.3, 353, (1967).
- (<sup>83</sup>) W.S.RICHARDSON, J.SACHER, J.Polymer Sci.10, 353, (1953).
- (<sup>84</sup>) F.ASSIOMA, J.CORNIBERT, J.MARCHAL, C.R.Acad.Sci.Paris, 265, 1023, (1967).
- (<sup>85</sup>) J.D.D'IANNI, Kautsch.Gummi Kunstst.Dtsch.19(3), 138, (1966).
- (<sup>86</sup>) G.NATTA, L.PORRI, A.CARBONARO, G.STOPPA, Makromol.Chem.77, 126, (1964).
- (<sup>87</sup>) F.DAWANS, G.LEFEBVRE, Rev.Inst.Fr.Pétrole 17(1), 110, (1962).
-



Vu et Approuvé  
et Permis d'Imprimer  
NANCY le 16 Décembre 1969

Le DOYEN de la Faculté  
des Sciences de NANCY,

J.AUBRY









